

4.1. Методы контроля. Химические факторы

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ  
КОНЦЕНТРАЦИИ КАДМИЯ В ПРОБАХ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА  
АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ**

**Методические указания по методам контроля  
МУК 4.1. 027 -12**

Издание официальное

Федеральное медико-биологическое агентство  
Москва  
2012

## ПРЕДИСЛОВИЕ

1. Настоящие Методические указания разработаны Федерального медико-биологического агентства (ФМБА России) разработаны Федеральным государственным бюджетным учреждением науки «Институт токсикологии Федерального медико-биологического агентства». Исполнители: д.х.н. Рутковский Г.В., к.х.н. Иваненко А.А., к.х.н. Иваненко Н.Б., Соловьев Н.Д.

2. Методика измерений массовой концентрации кадмия в крови человека атомно-абсорбционным методом» аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» («ФГУП УНИИМ») Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии. Свидетельство об аттестации методики измерений №224.0101/01.00258/2010 от 28.09 2010 г. (Приложение А).

3. Рекомендованы к утверждению подкомиссией по специальному нормированию Федерального медико-биологического агентства (протокол от 11 мая 2012 г. № 02/12).

4. Утверждены и введены в действие заместителем руководителя Федерального медико-биологического агентства, Главным государственным санитарным врачом по обслуживаемым организациям и обслуживаемым территориям «Об» июня 2012 г.

### **Федеральный закон Российской Федерации от 30 марта 1999 г. № 52-ФЗ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения»**

«Санитарно-эпидемиологические требования – обязательные требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания, условий деятельности юридических лиц и граждан, в том числе индивидуальных предпринимателей, используемых ими территорий, зданий, строений, сооружений, помещений, оборудования, транспортных средств, несоблюдение которых создает угрозу жизни или здоровью человека, угрозу возникновения и распространения заболеваний и которые устанавливаются государственными санитарно-эпидемиологическими правилами и гигиеническими нормативами (далее - санитарные правила), а в отношении безопасности продукции и связанных с требованиями к продукции процессов ее производства, хранения, перевозки, реализации, эксплуатации, применения (использования) и утилизации, которые устанавливаются документами, принятыми в соответствии с международными договорами Российской Федерации, и техническими регламентами» (статья 1).

«Соблюдение санитарных правил является обязательным для граждан, индивидуальных предпринимателей и юридических лиц» (статья 39).

«За нарушение санитарного законодательства устанавливается дисциплинарная, административная и уголовная ответственность в соответствии с законодательством Российской Федерации» (статья 55).

**СОДЕРЖАНИЕ**

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b>	2
<b>1. Область применения.</b>	4
<b>2. Нормативные ссылки.</b>	5
<b>3. Общие положения.</b>	6
<b>3.1. Приписанные требования к показателям точности измерений</b>	6
<b>3.2. Метод измерений</b>	7
<b>3.3. Средства измерений, государственные стандартные образцы, вспомогательные устройства, реактивы и материалы</b>	7
<b>3.4. Требования безопасности, охраны окружающей среды</b>	9
<b>3.5. Условия выполнения измерений</b>	9
<b>3.6. Требования к квалификации операторов</b>	9
<b>3.7. Подготовка к выполнению измерений</b>	9
<b>3.8. Подготовка спектрометра «МГА-915» к работе</b>	11
<b>3.9. Подготовка атомизатора к проведению измерений</b>	11
<b>3.10. Построение градуировочной характеристики</b>	12
<b>3.11. Контроль стабильности градуировочной характеристики</b>	13
<b>3.12. Контроль бидистиллированной (деионизованной) воды</b>	13
<b>3.13. Подготовка проб к выполнению измерений</b>	14
<b>3.14. Выполнение измерений</b>	14
<b>3.15. Обработка результатов измерений</b>	14
<b>3.16. Оформление результатов измерений</b>	16
<b>3.17. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории</b>	17
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное) Копии Свидетельства об аттестации методики измерения массовой концентрации кадмия в пробах крови человека атомно-абсорбционным методом и Приложения к Свидетельству</b>	20

**УТВЕРЖДАЮ**

Заместитель руководителя Федерального  
медико-биологического агентства,  
Главный государственный санитарный  
по обслуживаемым организациям  
и обслуживаемым территориям



В.В. Романов

МУК 4.1.027 -12

Дата введения – с момента утверждения

4.1. Методы контроля. Химические факторы

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ  
КОНЦЕНТРАЦИИ КАДМИЯ В ПРОБАХ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА  
АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ**

Методические указания по методам контроля

---

**1. Область применения**

Настоящий документ устанавливает методику измерений (в дальнейшем МИ) массовой концентрации кадмия в пробах крови человека атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрометре «МГА-915» и предназначен для применения специалистами санитарно-гигиенических, клиничко-диагностических лабораторий и научно-исследовательских институтов ФМБА России, занимающихся вопросами гигиены окружающей среды.

Методические указания разработаны с целью обеспечения контроля за содержанием кадмия в крови у населения, проживающего в районах с повышенным уровнем загрязнения окружающей среды в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563-2009 «Методики (методы) измерений», ГОСТ Р 1.5-2004 «ГСС. Общие требования к построению, изложению, оформлению и содержанию стандартов».

Диапазон измерений массовой концентрации кадмия в крови от 0,02 до 10,0 мкг/дм<sup>3</sup>.

## 2. Нормативные ссылки

В настоящих методических указаниях использованы ссылки на следующие нормативные документы:

1. Приказ МЗСР РФ № 40 от 27.01.2006 «Об организации проведения химико-токсикологических исследований при аналитической диагностике наличия в организме человека алкоголя, наркотических средств, психотропных и других токсических веществ».
2. ГОСТ 1770-74 Посуда мерная, лабораторная, стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.
3. ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная, стеклянная. Пипетки с одной отметкой.
4. ГОСТ 29227-91 Пипетки градуированные.
5. ГОСТ 10157-79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия.
6. ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.
7. ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия.
8. ГОСТ 4204-77 Кислота серная. Технические условия.
9. ГОСТ 111284 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия.
10. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества.
11. ГОСТ 12.1.019-79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
12. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.
13. ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.
14. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
15. ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда.
16. ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.
17. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.
18. ГОСТ Р ИСО /МЭК 17025-2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.
19. ТУ 4434-915-20506233-98 Спектрометр атомно-абсорбционный МГА-915.
20. ТУ 9452-001-33189998 Дозаторы пипеточные ДПВ-1, ДПВ-8, ДПФ-1.

21. МИ 2881-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

22. РМГ 76-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

Примечание - При пользовании настоящей методики целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и других документов в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, или по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящей методики следует руководствоваться заменяющим (изменённым) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

### 3. Общие положения

#### 3.1. Приписанные требования к показателям точности измерений

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

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности

Диапазон измерений, мкг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности $P=0.95$ ), $\pm\delta_c$ , %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P=0.95$ ), $\pm\delta$ , %
от 0,02 до 0,10 вкл.	13	16	12	33
св. 0,10 до 1,0 вкл.	11	13	10	27
св. 1,0 до 10,0 вкл.	9	11	9	23

Примечание – \* – соответствует расширенной неопределенности  $U_{отн}$  (в относительных единицах при коэффициенте охвата  $k = 2$ )

Значения показателя точности методики используют при:

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

### 3.2. Метод измерений

Метод измерений основан на резонансном поглощении света свободными атомами металлов, возникающем при пропускании света через слой атомного пара в электротермическом атомизаторе атомно-абсорбционного анализатора «МГА-915». В атомизаторе применяется графитовая печь. Массовая концентрация кадмия рассчитывается по предварительно установленной градуировочной характеристике с учётом полученного аналитического сигнала, объёма вводимого в атомизатор водного раствора крови и коэффициента разбавления исходной пробы.

### 3.3. Средства измерений, государственные стандартные образцы, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

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

#### 3.3.1. Средства измерений

№№ п/п	Наименование средства измерения (СИ)	Нормативный документ	Основные характеристики
1.	Спектрометр атомно-абсорбционный «МГА-915» с программным обеспечением и сетевым кабелем (компьютер по требованию заказчика)	ТУ 4434-915-20506233-98 № по Госреестру 17309-03	
2.	Колбы мерные: 2-500-2 2-100-2 2-50-2 2-10-2	ГОСТ 1770-74	Погрешность: $\pm 0,50 \text{ см}^3$ $\pm 0,20 \text{ см}^3$ $\pm 0,12 \text{ см}^3$ $\pm 0,05 \text{ см}^3$
3.	Пипетки мерные с одной отметкой: 2-2-5 2-2-10	ГОСТ 29169-91	Погрешность: $\pm 0,02 \text{ см}^3$ $\pm 0,04 \text{ см}^3$
4.	Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 $\text{см}^3$	ГОСТ 29227-91	Погрешность: $\pm 1 \%$ номинального значения
5.	Одноканальная пипетка переменного объема «Классик» (дозатор) вместимостью 5-50 $\text{мм}^3$	ТУ 9452-001-33189998-95	Погрешность: $\pm 5 \%$
6.	Одноканальная пипетка переменного объема «Колор» (дозатор) вместимостью 100-1000 $\text{мм}^3$	ТУ 9452-002-33189998-2006	Погрешность $\pm 1,5 \%$
7.	Весы лабораторные общего назначения	ГОСТ Р 53228-2008	класс точности специальный
8.	Цилиндры вместимостью 10 и 500 $\text{см}^3$	ГОСТ 1770-74	

### 3.3.2. Государственные стандартные образцы

Государственный стандартный образец (ГСО) состава водного раствора ионов кадмия ГСО 6692-93 (аттестованное значение - массовая концентрация ионов кадмия 0,1 г/дм<sup>3</sup>, погрешность аттестованного значения  $\pm 1\%$ ).

### 3.3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Графитовая печь фирмы «Perkin-Elmer» с интегрированной платформой (расходный материал)	Тип HGM tm
Стаканчики полистирольные (одноразового использования), объемом 2 см <sup>3</sup>	Для автосемплера МГА-915
Установка фирмы «Аквилон» для получения деионизованной воды, бидистиллятор или прибор для перегонки дистиллированной воды (кварцевый или стеклянный)	Деионизатор Д-3-01

### 3.3.4. Реактивы

Аргон газообразный, высшего сорта; высокой чистоты	ГОСТ 10157-79 ТУ 6-21-1294
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Вода для лабораторного анализа, степень чистоты 2 (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501-2005
Кислота серная концентрированная, х.ч.	ГОСТ 4204-77
Кислота азотная концентрированная, ос.ч.	ГОСТ 11125-84
Модификатор - гексагидрат платинохлороводородной кислоты	производство фирмы Флука

#### Примечания.

1. Бидистиллированную воду получают путем перегонки дистиллированной воды в бидистилляторе или в кварцевом (стеклянном) приборе. Деионизованную и бидистиллированную воду контролируют согласно п. 8.7 методики измерений.

2. Допускается использование других средств измерений и вспомогательного оборудования, с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных. Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативной документации, в том числе импортных.

### 3.4. Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79, а также требования, изложенные в технической документации на атомно-абсорбционный спектрометр МГА-915.



Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

### **3.5. Условия выполнения измерений**

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха  $(20 \pm 5) \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- атмосферное давление  $84,0 - 106,7 \text{ кПа}$  (630-800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при температуре  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- напряжение в сети  $(220 \pm 10) \text{ В}$ ;
- частота переменного тока  $(50 \pm 1) \text{ Гц}$ .

### **3.6. Требования к квалификации операторов**

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и получившего удовлетворительные результаты при выполнении процедур оперативного контроля погрешности.

### **3.7. Подготовка к выполнению измерений**

#### **3.7.1. Подготовка химической посуды для выполнения измерений**

3.7.1.1. При выполнении измерений необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

3.7.1.2. Для мытья химической посуды следует использовать концентрированную серную кислоту или концентрированную азотную кислоту. Категорически запрещается использовать для мытья соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.

3.7.1.3. Посуду предварительно отмывают водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на 1/2 объема концентрированную серную кислоту и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши несколько раз заполняют кислотой выше метки. После промывания посуды дистиллированной водой (не менее 5 раз) ее окончательно споласкивают бидистиллированной (деионизованной) водой (2-3 раза).

3.7.1.4. Для каждого раствора необходимо использовать отдельную пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик и из него набирают в пипетку. Запрещается погружать пипетку в весь объем раствора во избежание загрязнения.

3.7.1.5. Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для проведения анализов в соответствии с данной методикой измерений.

### 3.7.2. Приготовление растворов

Растворы готовят на деионизованной или бидистиллированной воде.

#### 3.7.2.1. Приготовление раствора азотной кислоты с массовой долей 2 %.

В коническую колбу помещают 300 – 400 см<sup>3</sup> бидистиллированной (деионизованной) воды, осторожно, при перемешивании вливают 10 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, отмеренной цилиндром, доводят до 500 см<sup>3</sup> бидистиллированной (деионизованной) водой и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в закрытом сосуде из полиэтилена, полипропилена или фторопласта длительное время.

3.7.2.2. Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией кадмия 1 мг/дм<sup>3</sup>.

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают при помощи дозатора 1 см<sup>3</sup> ГСО состава раствора ионов кадмия концентрации 0,1 г/дм<sup>3</sup>, доводят до метки 2 % раствором азотной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде в течение 1 месяца.

3.7.2.3. Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией кадмия 100 мкг/дм<sup>3</sup>.

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают при помощи пипетки 10 см<sup>3</sup> раствора, приготовленного по п. 3.7.2.2, доводят до метки 2 % раствором азотной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде в течение 2 недель.

3.7.2.4. Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией кадмия 10 мкг/дм<sup>3</sup>.

В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают при помощи дозатора 5 см<sup>3</sup> раствора, приготовленного по п. 3.7.2.3, доводят до метки 2 % раствором азотной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде в течение 1 недели.

3.7.2.5. Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией кадмия 5 мкг/дм<sup>3</sup>.

В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают при помощи пипетки 2,5 см<sup>3</sup> раствора, приготовленного по п. 3.7.2.3, доводят до метки 2 % раствором азотной кислоты и тщательно перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

3.7.2.6. Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией кадмия 2 мкг/дм<sup>3</sup>.

В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают при помощи пипетки 1 см<sup>3</sup> раствора, приготовленного по п. 3.7.2.3, доводят до метки 2 % раствором

азотной кислоты и тщательно перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

3.7.2.7. Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией кадмия 1 мкг/дм<sup>3</sup>.

В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают при помощи пипетки 5 см<sup>3</sup> раствора, приготовленного по п. 3.7.2.4, доводят до метки 2 % раствором азотной кислоты и тщательно перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

3.7.2.8. Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией кадмия 0,1 мкг/дм<sup>3</sup>.

В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают при помощи пипетки 0,5 см<sup>3</sup> раствора, приготовленного по п. 3.7.2.4, доводят до метки 2 % раствором азотной кислоты и тщательно перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

3.7.2.9. Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией кадмия 0,02 мкг/дм<sup>3</sup>.

В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают при помощи пипетки 1 см<sup>3</sup> раствора, приготовленного по п. 3.7.2.7, доводят до метки 2 % раствором азотной кислоты и тщательно перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

3.7.2.10. Приготовление раствора гексагидрата платинохлороводородной кислоты с массовой долей 0,1 %.

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 0,1 г гексагидрата платинохлороводородной кислоты, доводят до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают. Раствор устойчив при хранении в закрытом сосуде из полиэтилена, полипропилена или фторопласта 12 месяцев.

### **3.8. Подготовка спектрометра «МГА-915» к работе**

Подготовку спектрометра к работе и установку графитовой печи проводят в соответствии с Руководством по эксплуатации.

### **3.9. Подготовка атомизатора к проведению измерений**

Проводят модификацию поверхности платформы графитовой кюветы гексагидратом платинохлороводородной кислотой. Для этого в графитовый атомизатор вводится 20 мкл 0,1 % раствора гексагидрата платинохлороводородной кислоты. Разложение гексагидрата платинохлороводородной кислоты на поверхности платформы графитовой кюветы проводится в соответствии с температурно-временной программой нагрева, представленной в таблице 2. Процедуру перманентной модификации проводят последовательно 6 раз. Платинирование кюветы проводится через каждые 50 циклов атомизации.

Таблица 2 – Температурно-временные режимы модификации поверхности платформы графитовой кюветы

Режим	Параметры	
	Время, с	Температура, °С
Сушка	80	100
Пиролиз 1	20	600
Пиролиз 2	2	1400
Атомизация	2	2400
Очистка	2	2500
Пауза	100	—

### 3.10. Построение градуировочной характеристики

Для построения градуировочной характеристики (ГХ) в графитовую печь вводят дозатором последовательно по 10 мм<sup>3</sup> градуировочных растворов ионов кадмия с массовой концентрацией 0.02, 0.1, 1, 2, 5, 10 мкг/дм<sup>3</sup>. Получают соответствующие показания прибора (интегральные аналитические сигналы -А в усл. ед.).

Температурно-временные режимы – согласно указанным в таблице 3.

Ввод градуировочного раствора для каждой концентрации повторяют 5 раз. Программное обеспечение прибора рассчитывает средний аналитический сигнал и относительное стандартное отклонение аналитических сигналов.

Градуировочная характеристика выражается прямолинейной зависимостью среднего аналитического сигнала (А, усл.ед.) от массы компонента ( $m_i$ , пг) в дозируемой порции градуировочного раствора. В компьютерной программе прибора задана по умолчанию «нулевая» точка ГХ, соответствующая нулю аналитического сигнала и массы элемента.

Градуировочную характеристику считают приемлемой, если:

- относительное стандартное отклонение аналитических сигналов для каждого градуировочного раствора не превышает 6 %;
- полученное значение массовой концентрации градуировочного раствора отличается от аттестованного значения градуировочного раствора не более, чем на 15 %.

### 3.11. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется перед анализом серии проб и через каждые 15-20 анализируемых проб. Средствами контроля являются образцы для градуировки (один из приготовленных по п.3.7).

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

$$|X^{гр} - C^{гр}| \leq 0,01 \cdot \delta^{гр} \cdot C^{гр} \quad (1)$$

где  $X_{гр}$  - результат контрольного измерения массовой концентрации кадмия в образце для градуировки, мкг/дм<sup>3</sup>;

$C_{гр}$  - аттестованное значение массовой концентрации кадмия в образце для градуировки, мкг/дм<sup>3</sup>;

$\delta_{гр}$  – относительная погрешность градуировочной характеристики, % ( $\delta_{гр} = 15\%$ ).

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для контрольного 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 для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

Рекомендуется повторить анализ проб, проанализированных после предыдущего контроля стабильности.

При смене реактивов, длительном перерыве работы прибора осуществляется повторное определение градуировочных характеристик.

### **3.12. Контроль бидистиллированной (деионизованной) воды**

Бидистиллированную (деионизованную) воду контролируют ежедневно перед началом работы, а также периодически. Периодичность контроля устанавливает лаборатория с учётом предыдущих результатов контроля. Рекомендуется проводить контроль проб воды из деионизатора (бидистиллятора) не реже, чем после измерения каждых 15-20 проб крови.

В графитовую печь последовательно вводят 10 мм<sup>3</sup> бидистиллированной (деионизированной) воды и 10 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора с массовой концентрацией кадмия 1 мкг/дм<sup>3</sup>. Получают аналитические сигналы.

Результаты контроля признают удовлетворительными, если отношение аналитического сигнала для бидистиллированной (деионизированной) воды к аналитическому сигналу для градуировочного раствора с массовой концентрацией кадмия 1 мкг/дм<sup>3</sup> не превышает 0,15. В противном случае необходимо найти и устранить причины загрязнения бидистиллированной (деионизованной) воды.

### **3.13. Подготовка проб к выполнению измерений**

Анализируемые пробы крови перед выполнением измерений следует разбавить в 20 раз деионизированной (бидистиллированной) водой. Разбавление проводят одним из нижеуказанных способов:

– в мерные колбы вместимостью 10 см<sup>3</sup> помещают при помощи пипетки 0,5 см<sup>3</sup> пробы, доводят до метки деионизированной (бидистиллированной) водой и тщательно перемешивают;

– в пластиковый стаканчик вместимостью 2 см<sup>3</sup> помещают при помощи дозатора 190 мм<sup>3</sup> деионизированной (бидистиллированной) воды, добавляют дозатором 10 мм<sup>3</sup> пробы крови, тщательно перемешивают.

Разбавление проб проводят непосредственно перед началом анализа.

### 3.14. Выполнение измерений

В графитовую печь с модифицированной платформой вводят 10 мм<sup>3</sup> разбавленной пробы крови и анализируют с использованием температурно-временного режима, представленного в таблице 3.

Таблица 3 – Температурно-временные режимы анализа разбавленных проб крови

Режим	Параметры	
	Время, с	Температура, °С
Сушка	50	90
Пиролиз 1	20	450
Пиролиз 2	0	0
Атомизация	2	2200
Очистка	2	2300
Пауза	90	—

Информация о вводимом объеме разбавленной пробы и коэффициенте разбавления заносится в компьютер.

На дисплее компьютера после каждого ввода пробы отображается аналитический сигнал (А, усл.ед.), масса определяемого компонента (m, пг) и массовая концентрация определяемого компонента (X, мкг/дм<sup>3</sup>). Полученные данные автоматически записываются в «Протокол» программного обеспечения прибора.

### 3.15. Обработка результатов измерений

3.15.1. Обработка и хранение результатов измерений проводится с помощью программного обеспечения спектрометра.

3.15.2. Результат единичного анализа – массовую концентрацию определяемого компонента в пробе (X<sub>i</sub>, мкг/дм<sup>3</sup>) находят по формуле:

$$X_i = \frac{m_i \cdot Q}{V}, \quad (2)$$

где m<sub>i</sub> – найденная по градуировочной характеристике масса определяемого компонента в разбавленной пробе, пг;

V – объем вводимой в атомизатор разбавленной пробы крови, мм<sup>3</sup>;

Q – коэффициент разбавления, Q=20.

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

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot \bar{X}, \quad (4)$$

где  $r$  – значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений, % (таблица 4).

При невыполнении условия (4) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом расхождение ( $X_{\max} - X_{\min}$ ) результатов четырех параллельных определений равно или меньше критического диапазона  $CR_{0,95}$  (5), то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значение критического диапазона для четырех результатов параллельных определений рассчитано по формуле (5) и приведено в таблице 4:

$$CR_{0,95} = Q(0,95; 4) \cdot \sigma_r, \quad (5)$$

где  $Q(0,95;4)$  – коэффициент, зависящий от числа результатов единичных определений, полученных в условиях повторяемости и доверительной вероятности 0,95;

$$Q(0,95;4)=3,63;$$

$\sigma_r$  – среднеквадратическое отклонение повторяемости, % (таблица 1).

Если расхождение ( $X_{\max} - X_{\min}$ ) больше  $CR_{0,95}$  (5), 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 4 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, воспроизводимости и критического диапазона при доверительной вероятности  $P=0,95$

Диапазон измерений, мкг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов параллельных определений), $r$ , %	Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения для четырех результатов параллельных определений), $CR_{0,95}$ (4), %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), $R$ , %
1	2	3	4
от 0,02 до 0,10 вкл.	36	47	44
св. 0,10 до 1,0 вкл.	30	40	36
св. 1,0 до 10,0 вкл.	25	33	30

3.15.4. 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 таблице 4.

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.

### 3.16. Оформление результатов измерений

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

Результаты измерений массовой концентрации определяемого компонента  $\bar{X}$ , мкг/дм<sup>3</sup>, представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего документа):

$$\bar{X} \pm \Delta, \quad \text{либо} \quad \bar{X} \pm U, \quad (6)$$

где  $\bar{X}$  – результат измерений массовой концентрации кадмия, полученный в соответствии с процедурами разделов 9,10;

$\Delta$  – абсолютная погрешность измерений массовой концентрации кадмия, мкг/дм<sup>3</sup>, вычисляемая по формуле:

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

где  $\delta$  – относительная погрешность измерений массовой концентрации кадмия, по таблице 1, %.

$U$  – расширенная неопределенность при  $k = 2$ , мкг/дм<sup>3</sup>, вычисляемая по формуле:

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

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

Допустимо результат измерений представлять в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta_{\text{л}}, \text{ мкг/дм}^3, \quad (9)$$

при условии  $\Delta_{\text{л}} < \Delta$ , где  $\Delta_{\text{л}}$  – значение показателя точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений), установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений:

$$\bar{X} \pm U_{\text{л}}, \text{ мкг/дм}^3, \quad (10)$$



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

Примечания.

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

2. Числовые значения результата измерений оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики измерений (в абсолютных единицах). Результат измерений  $X$  выражают числом с тремя десятичными знаками в интервале от 0,02 до 0,10 мкг/дм<sup>3</sup>; с двумя десятичными знаками в интервале от 0,1 до 1,0 мкг/дм<sup>3</sup>; с одним десятичным знаком в интервале от 1,0 до 10,0 мкг/дм<sup>3</sup>.

### 3.17. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

3.17.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

3.17.2. Оперативный контроль процедуры измерений проводят на основе контроля внутрилабораторной прецизионности и погрешности.

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

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq 0,01 \cdot R_n \cdot \bar{\bar{X}}, \quad (11)$$

где  $\bar{X}_1$ ,  $\bar{X}_2$  – результаты измерений массовой концентрации определяемого компонента, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, мкг/дм<sup>3</sup>;

$\bar{\bar{X}}$  – среднее арифметическое значение результатов измерений массовой концентрации определяемого компонента, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, мкг/дм<sup>3</sup>;

$R_n$  – значение предела внутрилабораторной прецизионности, мкг/дм<sup>3</sup>.

Значение  $R_n$  может быть приведено в Протоколе установленных показателей качества результатов анализа при реализации методики измерений в лаборатории.

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

### 3.17.3. Контроль погрешности с использованием метода добавок.

Величину добавки выбирают в соответствии с требованиями п.5.7 РМГ 76-2004.

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры  $K_k$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C, \quad (12)$$

где  $\bar{X}'$  – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в пробе с известной добавкой, мкг/дм<sup>3</sup>;

$\bar{X}$  – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в рабочей пробе, мкг/дм<sup>3</sup>;

$C$  – величина добавки, мкг/дм<sup>3</sup>.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{л,\bar{X}'}^2 + \Delta_{л,\bar{X}}^2}, \quad (13)$$

где  $\Delta_{л,\bar{X}'}$ ,  $\Delta_{л,\bar{X}}$  – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации определяемого компонента в рабочей пробе с добавкой и в рабочей пробе соответственно, мкг/дм<sup>3</sup>:

$$\Delta_{л,\bar{X}'} = 0,01 \cdot \delta_{л,\bar{X}'} \bar{X}', \quad (14)$$

$$\Delta_{л,\bar{X}} = 0,01 \cdot \delta_{л,\bar{X}} \bar{X}, \quad (15)$$

где  $\delta_{л,\bar{X}'}$ ,  $\delta_{л,\bar{X}}$  – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации определяемого компонента в рабочей пробе с добавкой и в рабочей пробе соответственно, в относительных процентах.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$|K_k| \leq K \quad (16)$$

При невыполнении условия (16) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (16) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
**(обязательное)**

Копии Свидетельства об аттестации методики измерения массовой концентрации кадмия в пробах крови человека атомно-абсорбционным методом и Приложения к Свидетельству

Копия СВИДЕТЕЛЬСТВА об аттестации методики (метода) измерений  
№ 224.0101/01.00258/2010



0144

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**  
(Росстандарт)  
Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»  
(ФГУП «УНИИМ»)  
Государственный научный метрологический институт

**СВИДЕТЕЛЬСТВО  
об аттестации методики (метода) измерений**

№ 224.0101/01.00258/2010

Методика измерений массовой концентрации кадмия в пробах крови человека  
наименование методики (метода), включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,  
атомно-абсорбционным методом,  
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений  
предназначенная для использования в клиничко-диагностических, санитарно-  
гигиенических, судебно-медицинских и научных организациях  
область использования  
разработанная ФГУН «Институт токсикологии» ФМБА России (192019,  
г. Санкт-Петербург, ул. Бехтерева, 1)  
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику (метод)  
и содержащаяся в Методических указаниях по методам контроля ФМБА России  
обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод),  
год утверждения – 2010, на 19 стр.  
год утверждения, число страниц

Методика аттестована в соответствии с ФЗ № 102 «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений  
и экспериментальных исследований  
теоретические и (или) экспериментальные исследования

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней требованиям  
ГОСТ Р 8.563-2009  
нормативно-правовой документ (при наличии), ГОСТ Р 8.563 и другие документы

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л.

Зам.директора по научной работе

С.В.Медведевских

Зав.лабораторией

В.И.Панева

Дата выдачи:

28.09.2010

Рекомендуемый срок пересмотра  
методики (метода) измерений:

МП: 28.09.2015

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

## Копия ПРИЛОЖЕНИЯ к свидетельству №224.0101/01.00258/2010

## ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 224.0101/01.00258/2010

об аттестации методики измерений массовой концентрации кадмия  
в пробах крови человека атомно-абсорбционным методом

на 1 листе

## 1. Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мкг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости <sup>*/</sup> (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$ , %	Показатель точности <sup>**/</sup> (границы относительной погрешности при доверительной вероятности P=0,95), $\pm\delta$ , %
от 0,02 до 0,10 вкл.	13	16	12	33
св. 0,10 до 1,0 вкл.	11	13	10	27
св. 1,0 до 10,0 вкл.	9	11	9	23

\*/ оценен по результатам межлабораторных исследований в двух лабораториях.

\*\*/ соответствует расширенной неопределенности  $U_{отн}$  (в относительных единицах) при коэффициенте охвата  $k=2$ .

## 2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мкг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости), R, %
от 0,02 до 0,10 вкл.	36	44
св. 0,10 до 1,0 вкл.	30	36
св. 1,0 до 10,0 вкл.	25	30

## 3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеекватрического отклонения повторяемости, среднеекватрического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Зав. лабораторией ФГУП «УНИИМ»

В.И. Панева

Старший инженер ФГУП «УНИИМ»

Ю.В. Канаева

Дата выдачи: 28.09.2010

Министерство здравоохранения и социального развития Российской Федерации  
Федеральное медико-биологическое агентство  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Институт токсикологии Федерального медико-биологического агентства»

Система стандартизации в здравоохранении Российской Федерации  
Группа 4.1. Химические факторы

**Методика измерений массовой концентрации кадмия в пробах  
крови человека атомно-абсорбционным методом**

Методические указания по методам контроля  
ФМБА России МУК 4.1.027 -2012

Ио директора Института д.м.н.

Е.Ю. Бонитенко

Ученый секретарь, к.б.н.

И.А. Шабунова

Заведующая лабораторией, к.х.н.

М.Л. Александрова

Главный метролог

И.В. Александрова

Исполнители:

Научный руководитель, ведущий научный сотрудник,

д.х.н., доцент

Г.В. Рутковский

Ответственный исполнитель, ведущий научный

сотрудник, к.м.н., доцент

В.К. Сибиряков