

Актуальные вопросы проведения количественного химического анализа в лабораториях санитарно-гигиенического профиля

Заведующий промышленно-санитарной лабораторией
ФГБУЗ ГЦГ и Э ФМБА России

А.М. Шереметов

тел. 8-499-190-49-59

e-mail: fmba-gcgie@list.ru

Количественный химический анализ

3 основных этапа:

- отбор проб и образцов;
- подготовка проб;
- измерение и обработка аналитического сигнала.



*Реактивы и
вспомогательные
материалы*



*Приказ Министерства экономического развития РФ
от 30.05.2014 № 326*

➤ п. 23.11 наличие правил управления качеством результатов исследований (испытаний) и измерений...



ГОСТ ИСО/МЭК 17025 – 2009

- п. 4.6.2. лаборатория должна обеспечивать сохранность полученных запасов, реактивов и расходных материалов...
- п. 5.9.1 Лаборатория должна располагать процедурами управления качеством с тем, чтобы контролировать достоверность проведенных испытаний и калибровки.

Качество



*процедура входного
контроля реактивов*



РМГ 59-2003 «Поверка пригодности к применению в лаборатории реактивов с истекшим сроком хранения способом внутрилабораторного контроля точности измерений»

ПНД Ф 12.10.1-2000 «Методические рекомендации по проверке качества химических реактивов, используемых при выполнении количественного химического анализа»



*процедура по продлению
сроков годности*



ПНД Ф 12.10.1-2000



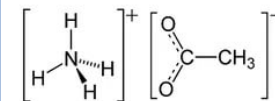
- п. 5.1. Фасовка, упаковка и маркировка контролируемого реактива должны соответствовать требованиям ГОСТ 3885-73.
- п. 5.2. Проверка качества реактивов, указанных в п. 1.1, может быть осуществлена в результате:
 - проверки качества реактива на соответствие требованиям НД, устанавливающего показатели его качества;
 - оценки качества реактива по процедуре контроля точности выполнения КХА по МВИ, в которой используется реактив с истекшим сроком хранения.

ГОСТ 3885-73 распространяется на реактивы и особо чистые вещества и устанавливает правила приемки, фасовки, упаковки, маркировки, транспортирования и хранения продукта, а также правила отбора, хранения, маркировки и регистрации проб.

п. 1.1. Реактивы отечественного и зарубежного производства, выпускаемые серийно, по окончании гарантийного срока их хранения или же без указания срока гарантийного хранения, а также на реактивы, изготовленные разовыми партиями, в том числе неспециализированными организациями.



Аммоний уксуснокислый (хч, ГОСТ 3117-78)



Приготовление
поглотительного раствора на
формальдегид по
руководству РД 52.04.186-89
п.5.3.3.7.

Ацетилацетон с
ионами металлов
(особенно железа и
меди) дает прочные
комплексные
окрашенные
соединения.

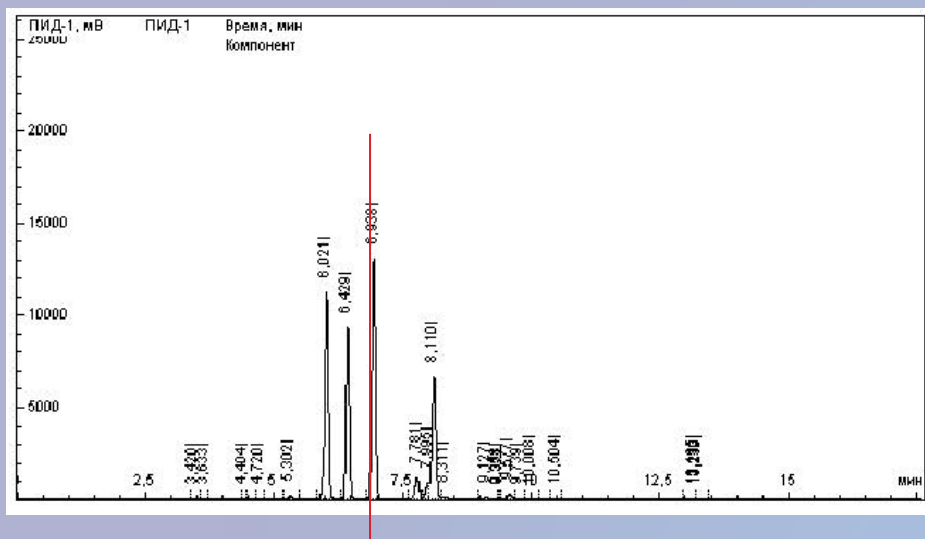
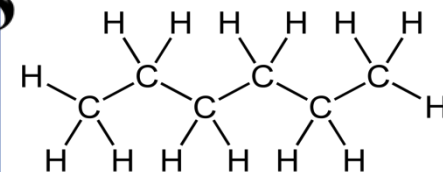
Содержание железа в
пределах 0,004 мг/кг.

Наименование показателя	Значение		
	Химически чистый (х.ч.) ОКП 26 3421 0143 08	Чистый для анализа (ч.д.а.) ОКП 26 3421 0142 09	Чистый (ч.) ОКП 26 3421 0141 10
1. Массовая доля уксусно-кислого аммония (CH ₃ COONH ₄),%, не менее	98,5	98,0	97,0
2. Массовая доля нерастворимых в воде веществ,%, не более	0,002	0,005	0,010
3. Массовая доля остатка после прокаливания,%, не более	0,003	0,005	0,010
4. Массовая доля нитратов (NO ₃),%, не более	0,001	0,001	Не нормируется
5. Массовая доля сульфатов (SO ₄),%, не более	0,001	0,001	0,005
6. Массовая доля фосфатов (PO ₄),%, не более	0,0003	Не нормируется	
7. Массовая доля хлоридов (Cl),%, не более	0,0003	0,0005	0,0010
8. Массовая доля железа (Fe),%, не более	0,0001	0,0002	0,0010
9. Массовая доля тяжелых металлов (Pb),%, не более	0,0001	0,0005	0,0010
10. Массовая доля веществ, восстанавливающих марганцовокислый калий (O),%, не более	0,007	0,007	Не нормируется
11. pH раствора препарата с массовой долей 5 %	6,7—7,3	6,7—7,3	Не нормируется

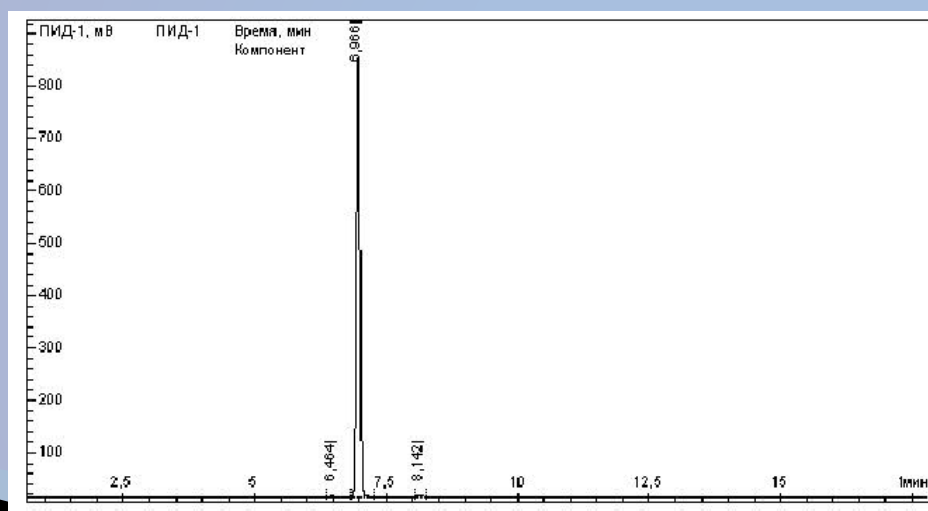
Образование
раствора от
лимонной до
желто-
коричневой
окраски,
не допустимо!



Гексан для хроматографии (1 сорт (осч), ТУ 2631-001-54260861-2013

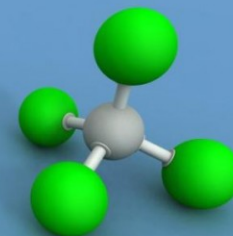


Сравнительные
хроматограммы гексана
отечественного и
импортного производства



Четыреххлористый углерод (хч, ГОСТ 20288-74)

CCl₄

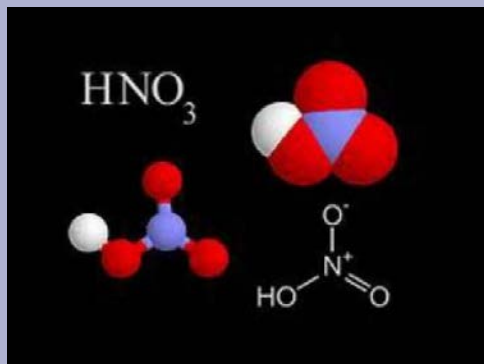


Определение нефтепродуктов по методикам ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000 и ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 (с применением концентратора КН-2м)



Спектральная чистота, которая составляет не более 20 мг/дм³ и 10 мг/дм³

Используем перегонку при спектральной чистоте выше 20 мг/дм³ или 10 мг/дм³



Азотная кислота осч ГОСТ 11125-84



Определение тяжелых металлов в почве и сточной воде, сварочных аэрозолях воздухе рабочей зоны

Отечественную кислоту всегда проверяем и перегоняем. Качество импортной кислоты как правило лучше.

Таблица 1

Наименование показателей	отечественная	отечественная перегнанная	импортная
	мг/дм ³		
Mn	0,027	0,001	0,0012
Cr	0,012	0,007	0,010
Pb	0,0085	0,004	0,0086
Fe	0,243	< 0,05	< 0,05

Вода дистиллированная

Пример 5



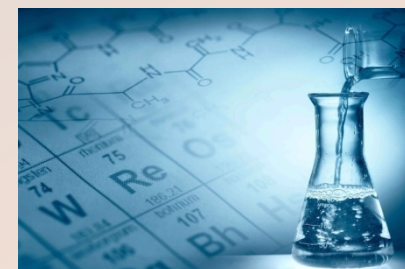
Таблица 2

Для определения аммиака в атмосферном воздухе по РД 52.04.186-89 п. 5.2.1.1. бидистиллированную воду кипятят и только потом используют для приготовления поглотительного раствора

Определяемый показатель	Д.в	Б.д	Д.в с кипячением
Аммиак, мг/дм ³	0,22	0,04	< 0,01

Реактив собственного приготовления
Контроль качества
дистиллированной воды по
ГОСТ 6709-72

Наименование показателя	Норма
2. Массовая концентрация аммиака и аммонийных солей (NH ₄), мг/дм ³ , не более	0,02
13. pH воды	5,4-6,6
14. Удельная электрическая проводимость при 20 °С, См/м, не более	5·10 ⁻⁴



Бумажные фильтры (синяя и белая ленты)



В случае подкисления воды (это необходимо в случае консервации) из фильтра в небольших количествах мигрируют тяжелые металлы

Таблица 3

Определяемый показатель		Белая лента	Синяя лента
		мкг/дм ³	
Свинец	бидистиллированная вода	-	-
	подкисленная бидистиллированная вода	0,14	0,31
Медь	бидистиллированная вода	0,081	0,26
	подкисленная бидистиллированная вода	3,09	6,54
Никель	бидистиллированная вода	0,11	0,12
	подкисленная бидистиллированная вода	0,33	1,12

Продление сроков годности реактивов

Продлить срок годности реактива можно двумя способами:

- внутрилабораторного контроля точности (в соответствии с МИ 2335-95 и алгоритмами, указанными в МВИ);
- **спланированной экспериментальной проверки.**

Оценка пригодности реактива для выполнения КХА включает проверку значимости среднего систематического отклонения (расхождения) по:

- непараметрическому критерию t' (т.е. дисперсия неизвестна; при этом количество опытов должно быть не меньше 4);
- U-критерию (т.е. дисперсия результатов известна; при этом количество опытов должно быть не меньше 8).

Если рассчитанные значения непараметрического критерия t' или U-критерия меньше табличных, то систематическое отклонение незначимо и реактив признается пригодным к применению по данной МВИ и срок гарантийного хранения **может быть продлен на одну треть срока**, устанавливаемого НД на его показатели качества.

Проверка качества серебра азотнокислого (ГОСТ 1277), используемого при определении хлорид-иона в диапазоне от 10 мг/дм³ в питьевой воде (ГОСТ 4245-72)

Ход эксперимента:

- 1) При оценке пригодности реактива по U-критерию, то есть когда дисперсия известна, нам необходимо получить не менее 8 независимых результатов и как минимум из двух параллельных определений ($n=2$).
- 2) Рассчитать значение показателя точности
- 3) Определить максимальное и среднее отклонение
- 4) Проверить на наличие выбросов по критерию Смирнова-Груббса $\beta_{\text{расч.}} < \beta_{0,2}(8)$ [I]
Если данное неравенство выполнено, переходим к проверке условия $U_{\text{расч}} \leq U_{0,05}$
в случае выполнения данного условия реактив признается пригодным к применению по данной МВИ и срок гарантийного хранения может быть продлен на 1/3 срока, устанавливаемого НД на его показатели качества.

В случае, если условие [I] не выполнено "подозреваемый" результат исключают и для новой выборки вновь проверяют условие [I] и т.д. Число промахов (выбросов) не должно 1 – 2 результатов при общем числе результатов $4 \leq k < 12$ и не более 3 – при $k \geq 12$. В случае, если требуется отбросить более трех результатов, дальнейшие расчеты не выполняют, а делают вывод о непригодности реактива.

Таблица 4

Определяемый компонент	Дата выполнения анализа	ФИО исполнителя	Концентрации, мг/дм ³				Отклонение, $\Delta_i = \bar{C}_i - C_0$
			Введено в пробу C_0	C_1 найдено	C_2 найдено	Среднее \bar{C}_i	
Хлорид-ион	15.08	Иванов И.И.	20,00	19,80	19,60	19,70	-0,30
	16.08	Смирнов А.А.		19,90	19,65	19,78	-0,23
	17.08	Иванов И.И.		20,20	20,05	20,13	0,13
	19.08	Смирнов А.А.		19,70	19,60	19,65	-0,35
	23.08	Иванов И.И.		19,60	19,85	19,73	-0,27
	25.08	Смирнов А.А.		19,70	19,45	19,58	-0,43
	26.08	Иванов И.И.		20,10	19,80	19,95	-0,05
	30.08	Смирнов А.А.		19,60	19,90	19,75	-0,25
						$\sum_{i=1}^{k-8} \Delta_i =$	-1,75
Число результатов $k=8$.							
Допустимое относительное <u>среднее квадратическое отклонение</u> (по методике): $\sigma = 5,6\%$							
Допустимое <u>абсолютное среднее квадратическое отклонение</u> , мг/дм ³ , $5,6 \cdot 20,00/100=1,12$							
При этом максимальное отклонение, мг/дм ³ : $ \Delta_{max} = 0,43$							
Среднее отклонение, мг/дм ³	$\bar{\Delta} = \left(\sum_{i=8}^k \Delta_i / k \right) = \frac{-1,75}{8} = -0,22$						
Рассчитываем значение критерия <u>Смирнова-Груббса</u> $\beta_{расч}$ по формуле $\beta_{расч} = \Delta_{max} / \sigma_{абс} = 0,38$							
Табличное значение критерия при $k=8$	$\beta_{0,2}(8) = 2,206$		$\beta_{расч} < \beta_{0,2}(8)$	Промехов нет			
Рассчитываем значение критерия <u>Урасч</u> по формуле $U_{расч} = \bar{\Delta} \cdot \sqrt{k} / \sigma_{абс} = 0,55$							
Табличное значение критерия $U_{0,05} = 1,96$, $U_{расч} < U_{0,05}$ Систематическая погрешность незначима							
Из этого делаем вывод: срок годности реактива серебра азотнокислого может быть продлен на один год.							
При этом на этикетке потребительской тары делается отметка о продлении срока гарантийного хранения или указывается срок следующей проверки							

Итоги вебинара



- осуществлять входной контроль реактивов необходимо;
- эксперимент по продлению сроков годности носит исключительно рекомендательный характер, и зависит от множества факторов (обеспеченности лаборатории, наличием достаточного квалифицированного персонала, времени и др.).



*Спасибо за
внимание!*

