

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
ЭПИХЛОРГИДРИНА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Методические указания по методам контроля

МУК 4.1. 036 - 17

Издание официальное

Москва
2017

ПРЕДИСЛОВИЕ

1. Методические указания разработаны Федеральным государственным бюджетным учреждением Государственным научным центром «Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна» (С.В. Смирнова, Л.М. Разбитная, Л.И. Иваницкая).
2. Методика измерения аттестована в соответствии с требованиями федерального закона от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений», ГОСТ Р 8.563-2009 и ГОСТ Р ИСО 5725-2002 в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Государственный научный центр Российской Федерации - Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна», свидетельство об аттестации № 14-6/31.RA.RU.311295-2015 от 25.10.2015.
3. Рекомендованы к утверждению Подкомиссией по специальному нормированию ФМБА России (протокол № 03/2017 от 22.05.2017 г.).
4. Утверждены Заместителем руководителя Федерального медико-биологического агентства, Главным государственным санитарным врачом по обслуживаемым организациям и обслуживаемым территориям В.В. Романовым.
5. Введены в действие с момента утверждения.
6. Вводятся взамен МУК 4.1.058-10 «Методика измерений массовой концентрации эпихлоргидрина в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом».

СОДЕРЖАНИЕ

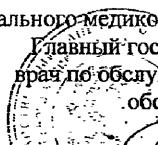
1. Область применения.....	4
2. Нормативные ссылки.....	5
3. Термины, определения и сокращения.....	7
4. Общие положения.....	7
4.1. Физико-химические и токсические свойства эпихлоргидрина.....	7
4.2. Метод измерений.....	8
4.3. Требования к показателям точности и правильности измерений.....	8
5. Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы, реактивы.....	8
5.1. Средства измерений.....	9
5.2. Вспомогательные устройства и материалы.....	9
5.3. Реактивы.....	9
6. Требования безопасности, охраны окружающей среды.....	10
7. Требования к квалификации лиц, выполняющих измерения.....	11
8. Требования к условиям измерений.....	11
9. Подготовка к выполнению измерений.....	11
9.1. Подготовка фотометра к работе.....	11
9.2. Подготовка пробоотборного устройства ПУ-4Э к работе.....	11
9.3. Подготовка лабораторной посуды.....	11
9.4. Приготовление растворов.....	11
10. Отбор и хранение проб.....	12
11. Выполнение измерений.....	13
11.1. Построение градуировочного графика.....	13
11.2. Контроль стабильности градуировочного графика.....	14
11.3. Проведение анализа.....	15
12. Обработка и оформление результатов измерений.....	15
13. Оценка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости.....	16
14. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории.....	16
Библиография.....	18
Приложение. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов эпихлоргидрина.....	19

Свидетельство об аттестации №

Приложение к свидетельству об аттестации

УТВЕРЖДАЮ

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



В.В. Романов

«...»

2017 г.

Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методические указания по методам контроля

МУК 4.1.0 36 - 17

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1. Методические указания по методам контроля устанавливают фотометрическую методику измерений массовой концентрации эпихлоргидрина в разовых пробах воздуха рабочей зоны в диапазоне концентраций «от 0,5 до 10,0 мг/м³ включительно».

1.2. Методика измерения предназначена для применения в лабораториях научно-исследовательских организаций и центров гигиены и эпидемиологии ФМБА России, осуществляющих оценку соответствия гигиеническому нормативу содержания эпихлоргидрина в пробах воздуха рабочей зоны, а также может быть использована в производственных лабораториях иных предприятий, специализирующихся на проведении аналогичных исследований.



КОПИЯ

Заместитель начальника
отдела организации надзора
за химической безопасностью
Управления госсанэпиднадзора
ФМБА России

С.А. Чеканов

2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящих методических указаниях по методам контроля использованы ссылки на следующие нормативные документы:

- 2.1. ГОСТ 1.5-2001 Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Общие требования к построению, изложению, оформлению, содержанию и обозначению.
- 2.2. ГОСТ 8.417-2002 Межгосударственный стандарт. Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин.
- 2.3. ГОСТ 12.0.003-74 Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
- 2.4. ГОСТ 12.0.004-90 Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.
- 2.5. ГОСТ 12.1.004-91 Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.
- 2.6. ГОСТ 12.1.005-88 Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
- 2.7. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
- 2.8. ГОСТ 12.1.010-76 Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования.
- 2.9. ГОСТ 12.1.016-79 Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ.
- 2.10. ГОСТ 12.4.021-75* Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования.
- 2.11. ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.
- 2.12. ГОСТ 2184-2013 Кислота серная техническая.
- 2.13. ГОСТ 4220-75 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия.
- 2.14. ГОСТ 5556-81 Государственный стандарт Союза ССР. Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия.
- 2.15. ГОСТ 5789 – 78 Реактивы. Толуол. Технические условия.
- 2.16. ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.
- 2.17. ГОСТ 15150-69 Межгосударственный стандарт. Машины, приборы и другие технические изделия исполнения для различных климатических районов. Категории,

условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды.

2.18. ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Межгосударственный стандарт. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

2.19. ГОСТ Р 1.4-2004 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты организации. Общие положения.

2.20. ГОСТ Р 1.5-2012 Национальный стандарт Российской Федерации. Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные. Правила построения, изложения, оформления и обозначения.

2.21. ГОСТ Р 8.563-2009 Национальный стандарт Российской Федерации. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений.

2.22. ГОСТ Р 8.736-2011. Национальный стандарт Российской Федерации. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения.

2.23. ГОСТ Р 12.1.019-2009 Национальный стандарт Российской Федерации. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

2.24. ГОСТ Р 12.4.291-2015 Система стандартов безопасности труда. Автономные изолирующие средства индивидуальной защиты органов дыхания. Метод определения температуры вдыхаемой газовой дыхательной смеси.

2.25. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Государственный стандарт Российской Федерации. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.

2.26. ГОСТ Р 53228-2008. Национальный стандарт Российской Федерации. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

2.27. ГОСТ Р 56389-2015 Национальный стандарт Российской Федерации. Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья «Классический». Технические условия.

Примечание – При пользовании настоящей методикой целесообразно проверить действие ссылочных стандартов 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, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если

ссылочный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящей методикой следует руководствоваться заменяющим (изменённым) документом. Если ссылочный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3. ТЕРМИНЫ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем документе применяют следующие термины с соответствующими им определениями:

аттестация методик (методов) измерений - исследование и подтверждение соответствия методик (методов) измерений установленным метрологическим требованиям к измерениям (Федеральный закон от 26 июня 2008 № 102 ФЗ «Об обеспечении единства измерений»);

методика (метод) измерений - совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности (Федеральный закон от 26 июня 2008 № 102 ФЗ «Об обеспечении единства измерений»);

результат измерений - значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений (ГОСТ Р ИСО 5725 – 1);

показатель точности измерений - установленная характеристика точности любого результата измерений, полученного при соблюдении требований и правил данной методики измерений (ГОСТ Р 8.563);

методические указания по методам контроля (МУК) - документ, содержащий обязательные для исполнения требования к методам контроля и методикам качественного и количественного определения химических, биологических и физических факторов среды обитания человека, оказывающих или которые могут оказать опасное и вредное влияние на здоровье населения (Р 1.1.002, Р1.1.003) [1,2].

4. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

4.1. Физико-химические и токсические свойства эпихлоргидрина
Эпихлоргидрин (3-хлор-1,2-эпоксипропан).

Молекулярная масса 92,52

Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$ 25,6

Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$ 117

Плотность 1,18

Эпихлоргидрин – бесцветная прозрачная жидкость [3,4].

Применяется в производстве эпоксидных смол, глицерина, является вулканизирующим агентом этилен-пропиленовых каучуков и растворителем эфиров целлюлозы.

Величина предельно допустимой концентрации эпихлоргидрина в воздухе рабочей зоны 2/1 мг/м³ (максимальная разовая/среднесменная ПДК), 2 класс опасности (ГН 2.2.5.1313-03 «Пределенно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»).

4.2. Метод измерений

Определение основано на гидратации эпихлоргидрина, окислении йодной кислотой до формальдегида и взаимодействии последнего с хромотроповой кислотой с последующим фотометрированием образовавшегося окрашенного комплекса при длине волны 570 нм на фотометре КФК-3М.

Предел обнаружения 1 мкг в анализируемом объеме раствора.

Определению мешают формальдегид, окись этилена, этиленгликоль, глицидол, глицерин и другие многоатомные спирты, содержащие гидроксильные группы у соседних атомов углерода.

4.3. Требования к показателям точности и правильности измерений

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

Таблица 1- Диапазон измерений, значения показателей точности и правильности методики

Диапазон измерений мг/м ³	Показатель точности (границы относительной погрешности методики), ± δ%	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности), ± δс %
от 0,5 до 10,0 вкл.	25	12

Значения показателя точности методики используют при:

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

5. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

5.1. Средства измерений

Таблица 2 – Средства измерений

Наименование средства измерения (обозначение стандарта, ТУ, ТД на СИ)	Наименование измеряемой величины	Погрешность
Фотометр марки КФК-3 ТУ 3-3.2164-89 [4]	оптическая плотность	3,0%
Весы аналитические типа AP250D OHAUS	миллиграмм	0,75
Пипетки мерные ГОСТ 29227-91 4-2-1 4-2-5 6-2-10	кубический сантиметр	±0,01 ±0,02 ±0,05
Колбы мерные ГОСТ 1770-74 2-50-2 2-100-2	кубический сантиметр	±0,12 ±0,2
Электрическое пробоотборное устройство ПУ-4Э ТУ 4215-000 11696625-95 [5]	кубический метр	5%
ГСО Эпихлоргидрин «Экоаналитика»		

5.2. Вспомогательные устройства и материалы

Поглотительные приборы «кипящего слоя»	ТУ 6-09-1426-76 [6]
Пробирки градуированные с пришлифованными пробками вместимостью 10 см ³ , делениями 0,1 см ³	ГОСТ-1770-74Е
Стакан лабораторный термостойкий вместимостью 50,100 см ³	ГОСТ 25336-82
Дистиллятор ДЭ- 40	ТУ9452-002-22213860-00[7]
Баня водяная с электроподогревом	ТУ 64-12850-80 [8]
Плитка электрическая	ГОСТ 1419-83
Штативы для пробирок	ТУ 64-1707-61 [9]

5.3. Реактивы

ГСО эпихлоргидрина	ГОСТ 6709-72
Вода дистиллированная	ГОСТ 4204-77
Кислота серная о.с.ч.	ГОСТ 195-77.
Натрий сернистокислый, ч.д.а.	ТУ 6-09-02-364-99[11]
Калий йоднокислый мета, ч.д.а.	ТУ 6-09-05-1371-88[12]
Хромотроповая кислота или ее динатриевая соль, ч.д.а.	ГОСТ 2184-2013
Кислота серная техническая	ГОСТ 4220-75
Калий двухромовокислый	

Примечание: Допускается применение иных средств измерения, вспомогательного оборудования, реагентов и материалов, обеспечивающих показатели точности, установленные данной МВИ.

6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

К работе допускаются лица, сдавшие экзамен по технике безопасности согласно ГОСТ 12.0.004.

Работы при подготовке и проведении измерений проводятся в соответствии с требованиями безопасности при работе в химической лаборатории (ГОСТ 12.0.003), с химическими реагентами по ГОСТ 12.4.021 и ГОСТ 12.4.007, при эксплуатации электрооборудования ГОСТ 12.1.019.

В помещениях для производства работ должны выполняться общие требования пожаро-и-взрывобезопасности, установленные в ГОСТ 12.1.010 и ГОСТ 12.1.004.

Все работы с эпихлоргидрином проводят в вытяжном шкафу, при включенной вентиляции в спеподежде: халат, защитные очки, резиновые перчатки.

В комнате в период работы не должно быть источника открытого пламени, включенных электроприборов с открытой спиралью.

Около работающего должны находиться средства тушения пожара: песок, асbestosовое одеяло, совок, углекислотный огнетушитель. Поблизости должны быть противогаз и средства дегазации.

При работе и хранении запрещается размещать ёмкости с продуктом рядом с легкоокисляющимися веществами, концентрированными кислотами и органическими соединениями.

На рабочем месте продукт хранить в вытяжном шкафу в опечатанном ящике, сейфе. Норма хранения на рабочем месте не более 10см³.

После окончания работ провести дегазацию рабочего места, посуды, средств защиты с помощью большого количества воды.

При проливах эпихлоргидрина продукт собирают в отдельную посуду для отходов, а загрязненное место промывают большим количеством воды.

Отработанные растворы сливают в специальную емкость, разбавляют до величины гигиенического норматива и сливают в канализацию.

При попадании продукта в глаза и на кожу, промыть большим количеством воды или слабым раствором бикарбоната натрия.

7. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛИЦ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ

К выполнению измерений и обработке их результатов могут быть допущены лица, имеющие квалификацию лаборанта-химика, ознакомленного с действующими правилами безопасности.

8. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

Температура окружающего воздуха	от +10 ⁰ С до +35 ⁰ С;
Атмосферное давление	от 630 до 800 мм.рт.ст;
Относительная влажность воздуха	от 65 % до 75%;
Напряжение в сети, вольт	от 220 в до 240 в

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Подготовка фотометра к работе

Подготовка фотометра к работе и вывод прибора на рабочий режим осуществляется в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

9.2. Подготовка пробоотборного устройства ПУ-4Э к работе

Подготовка пробоотборного устройства к работе и вывод прибора на рабочий режим осуществляется в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

9.3. Подготовка лабораторной посуды

Стеклянную посуду ополаскивают водой, вливают небольшими порциями хромовую смесь в таком количестве, чтобы она занимала примерно одну четвертую часть её объёма и осторожно обмывают смесью стенки сосуда, наклоняя и поворачивая его во все стороны. Затем смеси дают стечь на дно и сливают обратно в склянку для хранения. Обработанную смесью посуду тщательно, многократно обмывают водопроводной водой, набирая полные емкости. После этого посуду необходимо трижды ополоснуть дистиллиированной водой и поставить сушиться. При этом дистиллированная вода должна равномерно смачивать стенки посуды и стекать с них не оставляя капель.

9.4. Приготовление растворов

9.4.1. Приготовление рабочего раствора эпихлоргидрина

Вскрыть ампулу ГСО с содержанием эпихлоргидрина 1 мг/см³, 2 см³ раствора довести до 100 см³ дистиллиированной водой. Содержание эпихлоргидрина составляет 20 мкг/см³.

Рабочий аттестованный раствор готовится перед употреблением и устойчив в течение двух недель.

Характеристики погрешности аттестованных значений массовых концентраций 1,1-диметилгидразина в растворах рассчитывают по процедуре приготовления в соответствии с РМГ 60 [9]. Формулы расчета представлены в Приложении.

9.4.2 Приготовление 10% раствора серной кислоты (по объему)

В колбу вместимостью 100 см³ наливают около 80 см³ дистилированной воды, медленно при перемешивании добавляют 10 см³ концентрированной серной кислоты, доводят объем до метки дистилированной водой и вновь перемешивают. Раствор устойчив в течение года.

9.4.3 Приготовление 40% раствора серной кислоты (по объему)

В колбу вместимостью 100 см³ наливают около 50 см³ дистилированной воды, медленно при перемешивании добавляют 40 см³ концентрированной серной кислоты, доводят объем до метки дистилированной водой и вновь перемешивают. Раствор устойчив в течение года.

9.4.4 Приготовление 50% раствора натрия сернистокислого

К 50 г сульфита натрия приливают при нагревании 50 см³ дистилированной воды. Раствор пригоден к употреблению в течение 2-3 суток.

9.4.5 Приготовление 1,5% раствора калия йоднокислого мета

1,5 г калия йоднокислого мета растворяют в 100 см³ 10%-ного раствора серной кислоты. Растворение проводят при нагревании. Раствор сохраняется в течение 2-3 суток в темном месте.

9.4.6 Приготовление 0,12% раствора хромотроповой кислоты

150 мг хромотроповой кислоты растворяют в 5 см³ 10%-ного раствора серной кислоты, затем приливают 125 см³ концентрированной серной кислоты. Раствор сохраняется в течение 2-3 суток.

9.4.7 Приготовление хромовой смеси

Хромовую смесь готовят из расчета: вода - 100 см³, K₂Cr₂O₇ - 6 г, концентрированная серная кислота (пл. 1,84) - 100 см³. В фарфоровую чашку наливают воду, медленно добавляют серную кислоту, растертый в порошок двухромовокислый калий, осторожно нагревают смесь на водянной бане до полного растворения.

10. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб воздуха производят согласно ГОСТ 12.1.005.

Для отбора разовой пробы исследуемый воздух со скоростью 0,5 дм³/мин протягивают через поглотительный прибор «кипящего слоя», содержащий 6 см³ 40%-ного

раствора серной кислоты. Для определения $\frac{1}{2}$ величины гигиенического норматива необходимо отобрать 4 дм³ воздуха.

Пробы хранятся в холодильнике в склянке с притертой пробкой в течение 1 суток.

11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений проводят следующие работы:

11.1. Построение градуировочного графика

Градуировочный график, выражающий зависимость оптической плотности растворов эпихлоргидрина от его содержания, строят по градуировочным растворам. Для построения градуировочного графика в ряд пробирок вносят аликовты аттестованного раствора (таблица 3), доводят объем до 3 см³ 40%-ным раствором серной кислоты. Затем добавляют по 0,2 см³ 1,5% раствора калия йодокислого, перемешивают и оставляют на 30 мин при комнатной температуре. Далее для восстановления избытка йодокислого калия в каждую пробирку добавляют по 3-4 капли сернистокислого натрия. Во все пробирки приливают по 1,5 см³ раствора хромотроповой кислоты, осторожно перемешивают и погружают на 30 мин в кипящую водянную баню. После охлаждения при комнатной температуре в каждую пробирку вносят по 2 см³ воды и перемешивают. Через 5 мин содержимое пробирок фотометрируют на фотометре КФК-3М при длине волны 570 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм относительно контрольной пробы, которую готовят аналогично пробам, как описано в табл. 3.

Таблица 3 - Алгоритм приготовления градуировочных растворов эпихлоргидрина

для построения градуировочного графика

Состав градуировочных растворов	Номер градуировочного раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
Аттестованный раствор с концентрацией эпихлоргидрина 20 мкг/см ³ , см ³	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Раствор 40%-ной серной кислоты, см ³	3,0	2,95	2,9	2,8	2,7	2,6	2,5
1,5 % раствор калия йодокислого мета, см ³	по 0,2 во все пробирки						
Раствор натрия сернистокислого	по 3-4 капли во все пробирки						
Раствор хромотроповой кислоты, см ³	по 1,5 во все пробирки						
Дистиллированная вода, см ³	по 2,0 во все пробирки						
Содержание эпихлоргидрина в пробе, мкг	0	1	2	4	6	8	10

Каждую точку градуировочного графика находят как среднее арифметическое 10 параллельных определений. При замене реагентов и средств измерения градуировочный

график строят заново. Стабильность градуировочного графика проверяется один раз в год, не менее чем по трем точкам.

11.2. Контроль стабильности градуировочного графика

Для проверки стабильности градуировочного графика берут не менее трех градуировочных растворов эпихлоргидрина и анализируют как описано в методике измерений.

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

$$X - C \leq \Delta_{rp}, \quad (2)$$

где: X - результат измерения содержания эпихлоргидрина в градуировочном растворе, мкг;

C - аттестованное значение содержания эпихлоргидрина в градуировочном растворе, мкг;

Δ_{rp} - погрешность установления градуировочной характеристики при использовании методики в лаборатории, мкг.

Значения Δ_{rp} устанавливают при построении градуировочного графика. При этом для каждого градуировочного раствора рассчитывают по соответствующим формулам:

- среднее арифметическое значение результатов измерений:

$$\bar{X}_i = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}, \text{ мкг}; \quad (3)$$

где: n - число измерений;

X_i - результат измерения содержания вещества в i -ой пробе градуировочного раствора, мкг;

- среднеквадратическое отклонение результата измерения:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_i)^2}{n-1}}, \text{ мкг}; \quad (4)$$

- доверительный интервал:

$$\Delta \bar{X}_i = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t, \text{ мкг}, \quad (5)$$

где: t - коэффициент нормированных отклонений, определяемых по таблице Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95;

- точность (относительная погрешность) измерений:

$$\delta_{\text{cp}} = \frac{\Delta \bar{X}_c}{\bar{X}_c} \cdot 100\% \quad \Delta_{\text{cp}} = 0,01 \delta_{\text{cp}} \cdot C \quad (6)$$

11.3. Проведение анализа

Пробы в количестве 3 см³ из поглотительного прибора вносят в колориметрические пробирки. Затем добавляют по 0,2 см³ 1,5% раствора калия йоднокислого, перемешивают и оставляют на 30 мин. при комнатной температуре. Для восстановления избытка калия йоднокислого в каждую пробирку добавляют по 3-4 капли сернистокислого натрия. Во все пробирки приливают по 1,5 см³ раствора хромотроповой кислоты, осторожно перемешивают и погружают на 30 мин в кипящую водяную баню. После охлаждения в каждую пробирку вносят по 2 см³ воды и перемешивают. Через 5 мин содержимое пробирок фотометрируют на фотометре КФК-3М при длине волны 570 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм относительно контрольной пробы, которую готовят аналогично пробам, как описано в табл.3.

Концентрацию эпихлоргидрина находят по градуировочному графику.

12. ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию эпихлоргидрина в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{m \cdot V_p}{V_a \cdot V_0}, \text{ мг}/\text{м}^3, \quad (7)$$

где: m – масса эпихлоргидрина, найденная по градуировочному графику в объеме раствора, взятого на анализ, мкг;

V_p – общий объем раствора пробы, см³;

V_a – объем раствора, взятый на анализ, см³;

V₀ – объем отобранный пробы воздуха, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20⁰) дм³.

Объем отобранный пробы воздуха, приведенный к стандартным условиям, вычисляют по формуле:

$$V_0 = G \frac{P}{273 + T} u t \text{ дм}^3, \quad (8)$$

где: P – атмосферное давление при отборе проб воздуха, мм. рт. ст.;

T – температура воздуха при отборе пробы (на входе в ротаметр), ⁰С;

u – расход воздуха при отборе пробы, дм³/мин;

t – длительность отбора пробы, мин;

G – коэффициент пересчета, равный 0,383 (для воздуха рабочей зоны).

Результат количественного анализа в документах, предусматривающих его использование, представлять в следующем виде:

результат анализа $X \text{ мг}/\text{м}^3$, характеристика погрешности $\delta \%$, $P=0,95$ или
 $X \pm \Delta \text{ мг}/\text{м}^3$, $P = 0,95$, где $\Delta = \delta \cdot X / 100 \text{ мг}/\text{м}^3$. Значения δ приведены в таблице 1.

13. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

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 результата может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости приведено в таблице 5.

Таблица-4 Диапазон измерений, значения показателей повторяемости

и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/м ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\delta_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадрати- ческое отклонение воспро- изводимости), $\delta_R, \%$
от 0,5 до 10,0 вкл	10	11

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 5 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости

при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/м ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,5 до 10,0 вкл	31

14. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации только взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности

среднеквадратического отклонения повторяемости;

- среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля (для аналитической стадии методики)

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:

$$K_k = X - C, \quad (9)$$

где: X – результат контрольного измерения массовой концентрации эпихлоргидрина в образце для контроля, мкг;

C – аттестованное значение содержания образца для контроля, мкг.

В качестве образца для контроля используют аттестованный раствор эпихлоргидрина, известное количество которого вносят в поглотительный раствор и далее проводят через весь ход анализа.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta, \quad (10)$$

$$\Delta = 0.01 * \delta_a * C$$

где: значение δ_a приведено в таблице 1.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (11)$$

При невыполнении условия (11) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории согласно ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025.

БИБЛИОГРАФИЯ

- [1] Р 1.1.002-96 Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования. Руководство. Классификация нормативных и методических документов системы государственного санитарно-эпидемиологического нормирования
- [2] Р 1.1.003-96 Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования. Руководство. Общие требования к построению, изложению и оформлению нормативных и методических документов системы государственного санитарно-эпидемиологического нормирования
- [3] Вредные химические вещества в ракетно-космической отрасли. Справочник. М. Изд. Типография ФГБУ ФМБЦ им. А. Н. Бурназяна., 2011
- [4] ТУ 3-32164-89 Фотометр фотоэлектрический КФК-3М
- [5] ТУ 4215-000-11696625 -95 Электрическое пробоотборное устройство ПУ-4Э
- [6] ТУ 6-09-1426-76 Поглотительные приборы «кинящего слоя»
- [7] ТУ9452-002-22213860-00 ДЭ-40 Дистиллятор
- [8] ТУ 64-12850-80 Баня водяная с электронодогревом
- [9] ТУ 64-1707-61 Штативы для пробирок
- [10] ТУ 6-09-02-364-99 Калий йоднокислый мета,ч.д.а.
- [11] ТУ 6-09-05-1371-88 Хромотроповая кислота
- [12] РМГ 60-2003 Рекомендации по межгосударственной стандартизации ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

ПРИЛОЖЕНИЕ

РАСЧЕТ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АТТЕСТОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЭПИХЛОРГИДРИНА

1. Расчет аттестованного значения и характеристик погрешности аттестованного значения массовой концентрации эпихлоргидрина в рабочем растворе

1.1 Расчет аттестованного значения

Рабочий раствор готовят, как описано в п.9.4.1

Расчет аттестованного значения массовой концентрации вещества в рабочем растворе (a_p) производят по формуле

$$a_p = \frac{a \cdot V_1}{V_2}, \text{ мкг/см}^3.$$

где: a - аттестованное значение массовой концентрации вещества в растворе ГСО, мкг/см³;

V_1 - объем основного раствора, взятый для приготовления рабочего раствора, см³;

V_2 - объем приготовленного рабочего раствора, см³.

1.2. Расчет характеристики погрешности

Расчет характеристики погрешности производится по процедуре приготовления рабочих растворов с учетом погрешности аттестованного значения концентрации эпихлоргидрина в растворе ГСО, пределов допускаемой погрешности объема пипетки и вместимости колбы.

Расчет производят по формуле:

$$\Delta a_p = a_p \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2}, \text{ мкг/см}^3;$$

где: a_p - аттестованное значение массовой концентрации эпихлоргидрина в рабочем растворе, мкг/см³;

a - аттестованное значение массовой концентрации эпихлоргидрина в растворе ГСО, мг/см³;

V_1 - объем раствора ГСО, взятый для приготовления рабочего раствора, см³;

V_2 - объем приготовленного рабочего раствора, см³;

Δa_p - характеристика погрешности установления массовой концентрации эпихлоргидрина в рабочем растворе, мкг/см³;

Δa - характеристика погрешности массовой концентрации вещества в растворе ГСО, мг/см³;

ΔV_1 - характеристика погрешности установления объема V_1 (предел допускаемой погрешности объема пипетки), см³;

ΔV_2 - характеристика погрешности установления объема V_2 (предел допускаемой погрешности вместимости колбы), см³.

Во всех случаях аттестованные значения массовых концентраций веществ в растворах и характеристики погрешности аттестованных значений должны выражаться в одной и той же размерности и иметь одинаковое количество знаков после запятой.

Министерство здравоохранения Российской Федерации
Федеральное медико-биологическое агентство
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ -
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ БИОФИЗИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
им. А.И. БУРНАЗЯНА»
(ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России)

Метрологическая служба ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России

Аттестат аккредитации Ростехрегулирования
N RA.RU.311295 выдан 22 января 2016г.

123182, Москва,
ул. Живописная 46,
тел. 8 (499) 190-95-87

С В И Д Е Т Е Л Ь С Т В О

об аттестации методики (метода) измерений

N14-6/31. RA.RU.311295 – 2015

«Методика измерений массовой концентрации эпихлоргидрина в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом» разработана Федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный научный центр Российской Федерации - Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна» ФМБА России и регламентирована в методических указаниях по методам контроля.

Методика аттестована в соответствии с требованиями ФЗ № 102 «Об обеспечении единства измерений», Приказа Минпромторга России от 15 декабря 2015 г. № 4091, ГОСТ Р 8.563-2009 и РМГ 61-2010 по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики и экспериментальных исследований.

На основании результатов метрологической аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в Приложении.

Первый заместитель
генерального директора

Главный метролог

Зав. лабораторией № 39

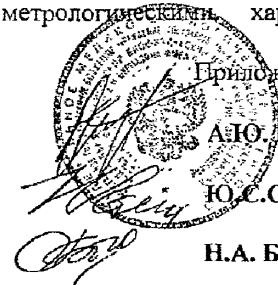
Дата выдачи: 25.10.2015 г.
Рекомендуемый
срок пересмотра
методики (метода) измерений: 25.10.2020 г.

Приложение: на 1 листе

А.О. Бушманов

Ю.С. Степанов

Н.А. Богданенко



Приложение
к Свидетельству N14-6/31. RA.RU.311295 - 2015
Результаты метрологической аттестации

«Методика измерений массовой концентрации эпихлоргидрина в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом». Диапазон измеряемых массовых концентраций - (0,5 – 10,0) мг/м³.

Таблица – Значения метрологических характеристик

Метрологические характеристики	для P=0,95, %
Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), s_r	10
Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), s_R	11
Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности), $\pm \delta_c$	12
Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta$	25
Показатель расширенной неопределенности (границы интервала, содержащего большую часть распределения наиболее вероятных значений), $\pm U_p$	27
Предел повторяемости, r	28
Предел воспроизводимости, R	31

2. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в методических указаниях по методам контроля.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются во внутренних документах лаборатории.

Главный метролог

Ю.С. Степанов

Зав. лабораторией № 39

Н.А. Богданенко