Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

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

gost.e-ecolog.ru

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 эпихлогидрина..... 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/м^3 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

16.05.2017

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 ректификованный 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, ^{0}С 25,6

Температура кипения, ^{0}С 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/м^3 (максимальная разовая/среднесменная ПДК), 2 класс опасности (ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно 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), ± δ_c %
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	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Кислота серная о.с.ч.	ГОСТ 4204-77
Натрий сернистокислый, ч.д.а.	ГОСТ 195-77.
Калий йоднокислый мета, ч.д.а.	ТУ 6-09-02-364-99[11]
Хромотроповая кислота или ее динатриевая соль, ч.д.а.	ТУ 6-09-05-1371-88[12]
Кислота серная техническая	ГОСТ 2184-2013
Калий двухромовокислый	ГОСТ 4220-75

Примечание: Допускается применение иных средств измерения, вспомогательного оборудования, реактивов 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 реактивами 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 спецодежде: 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, асбестовое 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 10см^3.

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 % до75%;
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 дистиллированной 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/см^3, 2 см^3 раствора довести до100 см^3 дистиллированной водой. Содержание эпихлоргидрина составляет 20 мкг/см^3.

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 $см^3$ наливают около 80 $см^3$ дистиллированной воды, медленно при перемешивании добавляют 10 $см^3$ концентрированной серной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой и вновь перемешивают. Раствор устойчив в течение года.

9.4.3 Приготовление 40% раствора серной кислоты (по объему)

В колбу вместимостью 100 $см^3$ наливают около 50 $см^3$ дистиллированной воды, медленно при перемешивании добавляют 40 $см^3$ концентрированной серной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной 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 $см^3$ дистиллированной 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 $см^3$ 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 $см^3$ 10%-ного раствора серной кислоты, затем приливают 125 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Раствор сохраняется в течение 2-3 суток.

9.4.7 Приготовление хромовой смеси

Хромовую смесь готовят из расчета: вода - 100 $см^3$, $K_2Cr_2O_7$ – 6 г, концентрированная серная кислота (пл. 1,84) - 100 $см^3$. В фарфоровую чашку наливают воду, медленно добавляют серную кислоту, растертый в порошок двухромовокислый калий, осторожно нагревают смесь на водяной 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 $дм^3$/мин протягивают через поглотительный прибор «кипящего слоя», содержащий 6 $см^3$ 40%-ного

раствора серной кислоты. Для определения ½ величины гигиенического норматива необходимо отобрать 4 дм^3 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 аликвоты аттестованного раствора (таблица 3), доводят объем до 3 см^3 40% -ным раствором серной кислоты. Затем добавляют по 0,2 см^3 1,5% раствора калия йоднокислого, перемешивают и оставляют на 30 мин при комнатной температуре. Далее для восстановления избытка йоднокислого калия в каждую пробирку добавляют по 3-4 капли сернистокислого натрия. Во все пробирки приливают по 1,5 см^3 раствора хромотроповой кислоты, осторожно перемешивают и погружают на 30 мин в кипящую водяную баню. После охлаждения при комнатной температуре в каждую пробирку вносят по 2 см^3 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 йоднокислого 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 реактивов 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:

$$X - C \le \Delta_{гр}, \qquad (2)$$

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

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

$\Delta_{гр}$ - погрешность установления градуировочной характеристики при использовании методики в лаборатории, мкг.

Значения $\Delta_{гр}$ устанавливают при построении градуировочного графика. При этом для каждого градуировочного раствора рассчитывают по соответствующим формулам:

- среднее арифметическое значение результатов измерений:

$$\overline{X_i} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n}, \text{ мкг}; \qquad (3)$$

где: n - число измерений;

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

- среднеквадратическое отклонение результата измерения:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X_i})^2}{n-1}}, \text{ мкг}; \qquad (4)$$

- доверительный интервал:

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

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

- точность (относительная погрешность) измерений:

$$\delta_{гр} = \frac{\Delta \bar{X}_i}{X_i} \cdot 100\% \qquad \Delta_{гр} = 0{,}01\delta_{гр} \cdot C \qquad (6)$$

11.3. Проведение анализа

Пробы в количестве 3 $см^3$ из поглотительного прибора вносят в колориметрические пробирки. Затем добавляют по 0,2 $см^3$ 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 $см^3$ раствора хромотроповой кислоты, осторожно перемешивают и погружают на 30 мин в кипящую водяную баню. После охлаждения в каждую пробирку вносят по 2 $см^3$ 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:

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

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

V_p –общий объем раствора пробы, $см^3$;

V_a – объем раствора, взятый на анализ, $см^3$;

V_0 – объем отобранной пробы воздуха, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст.,температура 20^0) $дм^3$.

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

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

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

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

u – расход воздуха при отборе пробы, $дм^3$/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 мг/м^3, характеристика погрешности δ %, P= 0,95 или

X ± Δ мг/м^3, P = 0,95, где Δ = δ· X /100 мг/м^3. Значения δ приведены в таблице 1.

13. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРИЗВОДИМОСТИ

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), δ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), δ_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 отдельно 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 $К_к$ с нормативом контроля К.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = X - C, \quad (9)$$

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 К рассчитывают по формуле:

$$К = Δ, \quad (10)$$

$$Δ = 0.01 * δa * C$$

где: значение δa приведено в таблице 1.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$К_к \leq К \quad (11)$$

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. И. 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 «кипящего слоя»

[7] ТУ9452-002-22213860-00 ДЭ-40 Дистиллятор

[8] ТУ 64-12850-80 Баня водяная с электроподогревом

[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/см^3;

V_1 - объем основного раствора, взятый для приготовления рабочего раствора, см^3;

V_2 - объем приготовленного рабочего раствора, см^3

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/см^3;

a - аттестованное значение массовой концентрации эпихлоргидрина в растворе ГСО, мг/см^3;

V_1 - объем раствора ГСО, взятый для приготовления рабочего раствора, см^3;

V_2 - объем приготовленного рабочего раствора, см^3;

Δa_p - характеристика погрешности установления массовой концентрации эпихлоргидрина в рабочем растворе, мкг/см^3;

Δa - характеристика погрешности массовой концентрации вещества в растворе ГСО, мг/см^3;

ΔV_1 - характеристика погрешности установления объема V_1 (предел допускаемой погрешности объема пипетки), $см^3$;

ΔV_2 - характеристика погрешности установления объема V_2 (предел допускаемой погрешности вместимости колбы), $см^3$.

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

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.

Приложение: на 1 листе

Первый заместитель генерального директора А.Ю. Бушманов

Главный метролог Ю.С. Степанов

Зав. лабораторией № 39 Н.А. Богдаиенко

Дата выдачи: 25.10.2015 г.

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

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/м^3.

Таблица – Значения метрологических характеристик

Метрологические характеристики	для P=0,95, %
Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r	**10**
Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_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 регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Главный метролог Ю.С. Степанов

Зав. лабораторией № 39 Н.А. Богданенко

gost.e-ecolog.ru