4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методические указания по методам контроля

МУК 4.1. 034 - 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» (Иваницкая Л.И., Сенкевич Г.Я.).

2. Методика измерений 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 № 8-6/29.RA.RU.311295-2016 от 12.04.2016.

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 4.1.029-09 «Методика выполнения измерений массовой концентрации перхлората аммония 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 перхлората аммония..... 7
4.2. Метод измерений..... 8
4.3. Требования к показателям точности и правильности измерений..... 8
5. Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы, реактивы..... 9
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..... 12
10. Отбор и хранение проб 12
11. Выполнение измерений 13
11.1. Построение градуировочного графика..... 13
11.2. Контроль стабильности градуировочного графика..... 13
11.3. Проведение анализа..... 14
12. Обработка и оформление результатов измерений 15
13. Оценка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости... 15
14. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории..... 16
Библиография..... 18
Приложение. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов перхлората аммония..... 19

Свидетельство об аттестации № 8-6/29.RA.RU.311295-2016
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 ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методические указания по методам контроля

МУК 4.1.0 [illegible] - 17

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1. Настоящие методические указания по методам контроля устанавливают фотометрическую методику измерений массовой концентрации перхлората аммония в разовых пробах воздуха рабочей зоны в диапазоне концентраций «от 0,5 до 7,5 мг/м^3 включительно». Методику не следует применять при наличии в воздухе хлорной кислоты и других перхлоратов.

1.2 Методика измерений предназначена для применения в лабораториях научно-исследовательских организаций и центров гигиены и эпидемиологии ФМБА России, осуществляющих оценку соответствия предельно допустимой концентрации перхлората аммония 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

16.06.2017

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 г. № 102 «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 г. № 102 «Об обеспечении единства измерений»);

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

показатель точности измерений - установленные характеристики погрешности и ее составляющих для любого из совокупности результатов 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, Р 1.1.003) [1,2].

4. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

4.1. Физико-химические и токсические свойства перхлората аммония

Аммония перхлорат

Молекулярная формула - NH_4ClO_4

Структурная формула - H_4NOClO_3

Молекулярная масса 117,5

Точка плавления 145^0C

Плотность 1,95 г/см^3

Регистрационный номер по CAS 7790-98-9

Перхлорат аммония – кристаллический порошок белого цвета со слабо выраженным аммиачным запахом. растворим в воде, водном растворе аммиака, плохо растворим в органических растворителях. Реакционноспособен, взрывается при ударе и трении в присутствии окисляющих веществ.

Вещество относится к веществам 2-го класса опасности (ГОСТ 2.2.5.3399-16). Обладает общетоксическим эффектом. При длительном ингаляционном и пероральном поступлении угнетает процесс гормонообразования, тканевого дыхания, нарушает обмен веществ. Предельно допустимая концентрация (ПДК) аммония перхлората для воздуха рабочей зоны – 1 мг/м^3 (ГН 2.2.5.3399-16).

4.2. Метод измерений

Метод определения основан на улавливании ПХА из воздуха рабочей зоны путем отбора его на фильтры АФА – ХА-18(20) и последующем измерении количества иона CLO_4^-, образовавшегося после реакции перхлората аммония с бриллиантовым зеленым на фотометре КФК-3. На результаты анализа влияет присутствие других перхлоратов.

4.3. Требования к показателям точности и правильности измерений

Данная методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей значений, представленных в таблицах 1 и 2.

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

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R,%	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), ± δ_c,%	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %
от 0,5 до 7,5 вкл.	9	13	20

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов 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 7,5 вкл.	28

5. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

5.1. Средства измерений

При выполнении измерений применяются средства измерений (СИ) согласно таблице 3.

Таблица 3- Средства измерений

Наименование средства измерения (обозначение стандарта, ТУ, ТД на СИ)	Наименование измеряемой величины	Погрешность
Фотометр фотоэлектрический (типа КФК-3-01) ТУ 3- 3.2164-89	нм	0,5 %
Весы аналитические электронные, модели AP 250 D OHAUS	мг; г	0,01мг
Устройство для отбора проб (типа ПУ-4Э) ТУ 29.01 -46-81	$м^3$	5 %
Пипетки вместимостью:	$см^3$	
1,0		0,01
5,0		0,02
10,0 ГОСТ 20292-74		0,05 $см^3$
Колбы вместимостью:	$см^2$	
50		0,2
100 ГОСТ 1770-74		0,12 $см^3$

Примечание: допускается применение иных средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, обеспечивающих показатели точности, установленных данной МВИ.

5.2. Вспомогательные устройства и материалы

Стеклянные стаканы вместимостью 50 $см^3$

ГОСТ 25336-82

Пробирки с притертыми пробками, типа ПРМ

ГОСТ 25336-82

Штативы для пробирок ТУ 64-1-707-61

Фильтры АФА-ХА-18(20)

ТУ 95-1892-89

Держатель для фильтра марки АФА тип ИРА – 20

5.3. Реактивы

Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72

Аммония перхлорат х.ч ТУ 6-09-4278-75

массовая доля основного вещества 99,98 %

Бриллиантовый зеленый МРТУ 6-09-1531-64

Толуол х.ч ГОСТ 5789-78

Спирт этиловый ректификат ГОСТ Р 56389-2015

Калий двухромовокислый ГОСТ 4220-75

Кислота серная техническая ГОСТ 2184-2013

Примечание: все используемые реактивы должны иметь квалификацию х.ч или о.с.ч. Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другим нормативным документам или технической документации.

6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

К работе допускаются лица, сдавшие экзамен по технике безопасности согласно ГОСТ 12.0.004-90.

Подготовка и проведение измерений проводятся в соответствии с требованиями безопасности при работе в химической лаборатории - ГОСТ 12.0.003-74), с химическими реактивами - ГОСТ 12.4.021 и ГОСТ 12.4.007, при эксплуатации электрооборудования- ГОСТ 12.1.004-91.

В помещениях для производства работ должны выполняться общие требования пожаро-и- взрывобезопасности (ГОСТ 12.1010-76 и ГОСТ 12.1.004 – 91).

Все работы с сухим перхлоратом аммония проводят в вытяжном шкафу, при включенной вентиляции в спецодежде: халат, защитные очки, резиновые перчатки, респиратор модели ШБ-1 «Лепесток».

В комнате во время проведения 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.

Хранить перхлорат аммония разрешается в стеклянной таре с хорошо закрытой пробкой, вдали от огня, избегать трения, ударов.

На рабочем месте продукт хранить в вытяжном шкафу в опечатанном ящике, сейфе. Норма хранения на рабочем месте не более 1г.

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

При проливах растворы продукта собираются в отдельную посуду для отходов, а загрязненное место промывают большим количеством воды.

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

Основной исходный раствор хранится в склянке с пришлифованной пробкой в холодильнике не более трех месяцев. Рабочий аттестованный раствор хранится в колбе с пришлифованной пробкой в холодильнике в течение одного месяца.

Отработанные растворы сливают в специальную емкость, разбавляют содержимое до предельно допустимой концентрации (ПДК) аммония перхлората в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, равной 2,0 мг/л (ГН 2.1.5.3396-16), и сливают в канализацию.

В случае просыпания продукта, необходимо надеть респиратор «Лепесток», собрать его в металлическую емкость, загрязненную поверхность тщательно промыть водой, смывные воды также собрать в емкость. Разбавить содержимое до указанной ПДК и слить в канализацию.

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 к 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 (п. 9.3.4) 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 основного стандартного раствора перхлората аммония

На аналитических весах взвешивают 100 мг перхлората аммония. Растворяют его дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$.

Полученный раствор содержит 1 $мг/см^3$ перхлората аммония. Раствор устойчив в течение одного месяца.

9.4.2. Приготовление рабочего аттестованного раствора перхлората аммония

Пипеткой отбирают 1 $см^3$ основного раствора и помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Расчет характеристики погрешности аттестованного значения массовой концентрации перхлората аммония производится по процедуре приготовления (в соответствии с РМГ 60-2003) по формулам, представленным в приложении А.

9.4.3. Приготовление 0,1 % спиртового раствора бриллиантового зеленого

0,1 г бриллиантового зеленого растворяют этиловым спиртом в колбе вместимостью 100 $см^3$.

9.4.4. 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 аспирируют со скоростью 10 $дм^3$/мин на два фильтра АФА-ХА-18(20), помещенных в держатель для фильтра. Для определения ½ ПДК следует отобрать 10 $дм^3$ воздуха.

Экспонированные фильтры сразу после отбора складывают наружной стороной внутрь, помещают каждую пробу в отдельный бумажный или полиэтиленовый пакет и маркируют.

Одновременно составляют сопроводительный документ (акт отбора проб), где

указывают цель анализа, место и дату отбора, должность и фамилию отобравшего пробу. Химический анализ желательно проводить в день отбора. При невозможности анализа в день отбора, упакованные фильтры хранят в прохладном месте (холодильник) не более двух недель.

11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Построение градуировочного графика

Градуировочный график, выражающий зависимость оптической плотности растворов перхлората аммония от его содержания, строят по семи калибровочным растворам. Для построения градуировочного графика в ряд пробирок с притертыми пробками вносят аликвоты аттестованного рабочего раствора, дистиллированной воды и раствора бриллиантового зеленого в количествах, указанных в таблице 4.

Затем содержимое пробирок перемешивают, добавляют 3 $см^3$ толуола и экстрагируют в течение одной минуты. Экстракт переносят в сухую пробирку и измеряют оптическую плотность на фотометре КФК-3 при длине волны 630 нм на фоне нулевой пробы в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 мм.

Таблица 4 - Алгоритм приготовления градуировочных растворов перхлората аммония для построения градуировочного графика.

Состав градуировочных растворов	Номер градуировочного раствора							
	0	1	2	3	4	5	6	7
Рабочий аттестованный раствор с массовой концентрацией перхлората аммония 10 мкг/$см^3$, $см^3$	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5
Дистиллированная вода, $см^3$	2,0	1,9	1,8	1,6	1,4	1,2	1,0	0,5
Раствор бриллиантового зеленого, $см^3$	по 0,1 во все пробирки							
Толуол, $см^3$	по 3,0 во все пробирки							
Содержание перхлората аммония в пробе, мкг	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	15,0

Каждую точку градуировочного графика находят как среднее арифметическое десяти параллельных определений.

При замене реактивов и средств измерения градуировочный график строят заново.

11.2. Контроль стабильности градуировочного графика

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

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

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

$$X - C \le \Delta_{гр},$$

где: X - результат измерения содержания вещества в градуировочном растворе, (мкг; мкг/см^3);

C - аттестованное значение содержания вещества в градуировочном растворе, (мкг; мкг/см^3);

$\Delta_{гр}$ - погрешность установления градуировочной характеристики при использовании методики в лаборатории, (мкг; мкг/см^3).

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

- среднее арифметическое значение результатов измерений:

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

где: n - число измерений;

X_i - результат измерения содержания вещества в i-ой пробе градуировочного раствора, (мкг; мкг/см^3);

- среднее квадратическое отклонение результата измерения:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X_i})^2}{n-1}} \quad \text{(мкг; мкг/см}^3\text{)};$$

- доверительный интервал:

$$\Delta\overline{X_i} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t \quad \text{(мкг; мкг/см}^3\text{)},$$

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

- точность (относительная погрешность) измерений:

$$\delta_{гр} = \frac{\Delta\overline{X_i}}{\overline{X_i}} \cdot 100\%; \qquad \Delta_{гр} = 0{,}01\delta_{гр} \cdot C, \text{ (мкг; мкг/см}^3\text{)}.$$

11.3. Проведение анализа

Фильтры переносят в стеклянный стаканчик вместимостью 50 см^3. Заливают 10 см^3 дистиллированной воды и оставляют на 30 минут. Затем 2 см^3 раствора переносят в колориметрическую пробирку с притертой пробкой, прибавляют 0,1 см^3 раствора бриллиантового зеленого, перемешивают, добавляют 3 мл толуола и экстрагируют

образовавшийся комплекс в течение одной минуты.

Окрашенный экстракт переливают в сухую пробирку и измеряют оптическую плотность при λ =630 нм, в кювете с L =5 мм относительно нулевой пробы.

Концентрацию перхлората аммония находят по градуировочному графику.

12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию перхлората аммония в пробе рассчитывают по формуле:

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

где: m – масса перхлората аммония, 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 С), дм^3.

$$V_0 = G\frac{P}{273+T}ut, \text{ дм}^3, \text{ где:}$$

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

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

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 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.

Значения показателей повторяемости и воспроизводимости, предела воспроизводимости приведены в таблицах 5 и 6.

Таблица-5 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 7,5 вкл	7	9

Таблица 6 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости и повторяемости при доверительной вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, мг/ м^3	Предел воспроизводимости, R, %	Предел повторяемости, r
от 0,5 до7,5 вкл	28	19

14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 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.

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:

$$К_к = Х - С, \text{ где:}$$

Х – результат контрольного измерения массовой концентрации перхлората аммония в образце для контроля;

С – аттестованное значение содержания перхлората аммония для контроля.

В качестве образца для контроля используют аттестованный раствор перхлората аммония, известное количество которого наносят на фильтр и далее проводят через весь ход анализа.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$К = Δ, \text{ где:}$$

$$Δ = 0,01 * δ * С$$

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$К_к \leq К \quad (1)$$

При невыполнении условия (1) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Вредные химические вещества в ракетно-космической отрасли. Справочник. М. Изд. Типография ФГБУ ФМБЦ им. А. И. Бурназяна., 2011

2. РМГ 60 – 2003 Рекомендации по межгосударственной стандартизации. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке.

3. РМГ 76-2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

4. РМГ 61 – 2003 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценок.

5. РМГ 29-1999 ГСИ. Метрология. Основные термины и определения.

6. РМГ 54-2002. ГСИ. Характеристика градуировочных средств измерений состава и свойства веществ и материалов.

7. МИ 1317-2004 – ГСИ. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров.

8. МИ 1967 – 89 Рекомендация. ГСИ. Выбор методов и средств измерений при разработке методик выполнения измерений.

ПРИЛОЖЕНИЕ

РАСЧЕТ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АТТЕСТОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

Расчет аттестованных значений массовых концентраций веществ и характеристик погрешности аттестованных значений производится в соответствии с РМГ 60-2003.

1. Назначение и область применения методики

Методика устанавливает процедуру приготовления аттестованных растворов перхлората аммония в дистиллированной воде с массовой концентрацией:

- основной раствор - 1,00 мг/см^3
- рабочий раствор - 10,00 мкг/см^3

Аттестованные растворы предназначены для градуировки средств измерений, для установления значений метрологических характеристик методик выполнения измерений (МВИ), для контроля точности результатов измерений массовой доли перхлората аммония в различных пробах, в том числе, в пробах воздуха рабочей зоны в соответствии с аттестованными МВИ.

2. Метрологические характеристики

2.1. Аттестованные значения

Массовые концентрации перхлората аммония составляют:

- основной раствор - 1,00 мг/см^3
- рабочий раствор -10,00 мкг/см^3

2.2. Характеристики погрешности

Погрешность аттестованного значения с вероятностью 0,95 не превышает:

- основной раствор - 0,01 мг/см^3
- рабочий раствор - 0,3 мкг/см^3

3 Процедура приготовления аттестованных растворов

3.1 Приготовление основного аттестованного раствора

На аналитических весах взвешивают 100,00 мг перхлората аммония, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 50-60 см^3 дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и вновь тщательно перемешивают.

3.2 Приготовление рабочего аттестованного раствора

Пипеткой отбирают 1 $см^3$ основного раствора и помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

4. Расчет метрологических характеристик

4.1 Расчет аттестованных значений

4.1.1 Расчет аттестованного значения основного раствора

Аттестованное значение массовой концентрации перхлората аммония в основном растворе рассчитывают по формуле:

$$a = \frac{\mu \cdot m}{100\% \cdot V} \quad мг/см^3,$$

где: m - масса навески перхлората аммония, взятой для приготовления основного раствора, мг; m = 100,0 мг;

μ - массовая концентрация основного вещества (перхлората аммония) в продукте, %.

μ = 99,98 % Значение μ берется из сертификата (паспорта) на продукт;

V - объем приготовленного основного раствора, $см^3$. V = 100 $см^3$.

Аттестованное значение массовой концентрации перхлората аммония в основном растворе составляет 1,00 $мг/см^3$.

4.1.2 Расчет аттестованного значения рабочего раствора

Аттестованное значение массовой концентрации перхлората аммония в рабочем растворе рассчитывают по формуле:

$$a_1 = a \cdot \frac{V_2}{V_3} \quad мг/см^3,$$

где: a - аттестованное значение массовой концентрации перхлората аммония в основном растворе, $мг/см^3$; a =1,0 $мг/см^3$

V_2 - объем основного раствора, взятый для приготовления аттестованного рабочего раствора, $см^3$; V_2= 1 $см^3$

V_3 - объем приготовленного рабочего раствора, $см^3$; V_3= 100 $см^3$

Аттестованное значение массовой концентрации перхлората аммония в рабочем

растворе составляет 0,01 мг/см^3 или 10,00 мкг/см^3.

4.2 Расчет характеристик погрешности

4.2.1 Расчет характеристики погрешности аттестованного значения основного раствора

Характеристику погрешности аттестованного значения массовой концентрации перхлората аммония в основном растворе рассчитывают по формуле:

$$\Delta = a\sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2} \quad \text{мг/см}^3\text{:}$$

где: Δ - характеристика погрешности аттестованного значения массовой концентрации вещества в основном растворе, мг/см^3;

a – аттестованное значение массовой концентрации перхлората аммония в основном растворе, мг/см^3; a = 1,00 мг/см^3;

μ – массовая доля основного вещества (перхлората аммония) в продукте, %;

μ = 99,98 %;

$\Delta\mu$ - характеристика погрешности установления массовой доли вещества в продукте, %; $\Delta\mu$=(100-μ)%; $\Delta\mu$ = 0,02%;

m – масса навески перхлората аммония, взятой для приготовления основного раствора, мг; m = 100,0 мг;

Δm - характеристика погрешности взвешивания при установлении массы перхлората аммония для приготовления основного раствора, мг;

Δm= 0,75 мг;

V – объем приготовленного основного раствора, см^3; V = 100 см^3.

ΔV - характеристика погрешности установления объема V (предел допускаемой погрешности вместимости колбы), см^3. ΔV= 0,2 см^3.

Характеристика погрешности аттестованного значения основного раствора составляет 0,01 мг/см^3.

4.2.2 Расчет характеристики погрешности аттестованного значения рабочего раствора

Характеристику погрешности аттестованного значения массовой концентрации перхлората аммония в рабочем растворе рассчитывают по формуле:

$$\Delta_1 = a_1\sqrt{\left(\frac{\Delta}{a}\right)^2+\left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2+\left(\frac{\Delta V_3}{V_3}\right)^2}$$ мкг/см^3, где:

а – аттестованное значение массовой концентрации перхлората аммония в основном растворе, мг/см^3; а = 1,00 мг/см^3;

Δ - характеристика погрешности аттестованного значения массовой концентрации вещества в основном растворе, мг/см^3;

a_1 - аттестованное значение массовой концентрации перхлората аммония в рабочем растворе; a_1= 10,0 мкг/см^3;

ΔV_2 - характеристика погрешности установления объема V_2 (предел допускаемой погрешности объема пипетки), см^3; ΔV_2 = 0,01 см^3;

V_2 - объем основного раствора, взятый для приготовления рабочего раствора, см^3; V_2 = 1 см^3

ΔV_3 - характеристика погрешности установления объема V_3 (предел допускаемой погрешности вместимости колбы), см^3; ΔV_3 =0,2 см^3;

V_3 - объем приготовленного рабочего раствора, см^3; V_3 =100 см^3

Характеристика погрешности аттестованного значения рабочего раствора составляет 0,3 мкг/см^3.

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 Росаккредитации
N RA.RU.311295. выдан 22 января 2016г.

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

N 8-6/29. RA.RU.311295 - 2016
об аттестации

«Методики измерений массовой концентрации перхлората аммония в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом», разработанной Федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный научный центр Российской Федерации - Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна» ФМБА России.

Методика аттестована в соответствии с требованиями ФЗ № 102 «Об обеспечении единства измерений», ГОСТ Р 8.563-2009, ГОСТ Р 8.594-2002 и РМГ 61-2010 по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики и экспериментальных исследований.

На основании результатов метрологической аттестации установлено, что методика измерений 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. Богданенко

Дата выдачи: «25» ноября 2016 г

Рекомендуемый срок пересмотра: «_____» _____2021 г.

Приложение
к Свидетельству ФГБУ ГНЦ ФМБЦ
им. А.И. Бурназяна ФМБА России
N 8-6/29. RA.RU.311295 - 2016

Результаты метрологической аттестации

«Методики измерений массовой доли перхлората аммония в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом» в диапазоне от (0,5-7,5) мг/м^3 и имеет следующие метрологические характеристики :

Таблица – метрологические характеристики (P=0,95)

Метрологические характеристики	%
Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r	7
Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R	9
Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности), $\pm \delta_c$	13
Показатель точности (границы относительной погрешности) , $\pm \delta$	20
Показатель расширенной неопределенности (границы интервала, содержащего большую часть распределения наиболее вероятных значений), $\pm U_p$	18
Предел повторяемости , r	19
Предел воспроизводимости , R	28

Главный метролог Ю.С. Степанов

Зав. лабораторией № 39 Н.А. Богданенко

gost.e-ecolog.ru