4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ.

Методика измерений массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в смывах с поверхностей оборудования, строительных конструкций, кожных покровов и средств индивидуальной защиты фотометрическим методом

Методические указания по методам контроля
МУК 4.1.0Ц - 13

Федеральное медико-биологическое агентство
Москва 2013

gost.e-ecolog.ru

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 Разработаны Федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный научный центр Российской Федерации Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна» Федерального медико-биологического агентства (Иваницкая Л.И., Сенкевич Г.Я., Смирнова С.В.)

2 Методика аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 и ГОСТ РИСО 5725-2002 Федеральным государственным унитарным предприятием Уральский научно-исследовательский институт метрологии (ФГУП «УНИИМ») Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии и выдано Свидетельство об аттестации № 222.0162/01.00258/2012

3 Рекомендованы к утверждению подкомиссией по специальному нормированию Федерального медико-биологического агентства (протокол от _____2013 г. №____).

4 Утверждены и введены в действие заместителем руководителя ФМБА России, Главным государственным санитарным врачом по обслуживаемым организациям и обслуживаемым территориям «___» _____ 2013 г

5 Введены взамен МУК 4.1.024-08 «Методика измерений массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в смывах с поверхностей оборудования, строительных конструкций, кожных покровов и средств индивидуальной защиты фотометрическим методом»

Федеральный закон Российской Федерации от 30 марта 1999 г. № 52-ФЗ

"О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения"

« Условия труда, рабочее место и трудовой процесс не должны оказывать вредное воздействие на человека. Требования к обеспечению безопасных для человека условий труда устанавливаются санитарными правилами и иными нормативными правовыми актами Российской Федерации (статья 25)».

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ... 4
2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ ... 5
3 ТЕРМИНЫ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ ... 6
4 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ... 8
4.1 Физико-химические и токсические свойства 1,1-диметилгидразина ... 8
4.2 Метод измерений ... 9
4.3 Требования к показателям точности измерений ... 10
5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ ... 10
5.1 Средства измерений ... 10
5.2 Вспомогательные устройства и материалы ... 11
5.3 Реактивы ... 11
6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ... 11
7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛИЦ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ ... 12
8 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ... 12
9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ ... 12
9.1 Подготовка фотометра к работе ... 12
9.2 Приготовление растворов ... 13
10 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ... 15
11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ... 16
11.1 Построение градуировочного графика ... 16
11.2 Контроль стабильности градуировочного графика ... 17
11.3 Проведение анализа ... 18
12 ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ ... 18
13 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ... 19
14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ ... 20
БИБЛИОГРАФИЯ ... 21
ПРИЛОЖЕНИЕ: Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов 1,1-диметилгидразина ... 22

МУК 4.1.002 -13

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель руководителя Федерального
биологического агентства
государственный санитарный врач
по обслуживаемым организациям и
территориям
В. В. Романов
2013 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.2. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ.

Методика измерений массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в смывах с поверхностей оборудования, строительных конструкций, кожных покровов и средств индивидуальной защиты фотометрическим методом

Методические указания по методам контроля
МУК 4.1.002 - 13

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1 Методические указания устанавливают фотометрическую методику измерений массовой концентрации 1,1- диметилгидразина в диапазоне концентраций (1,0 – 10,0) мкг.

1.2 Методика предназначена для применения в лабораториях научно-исследовательских организаций и центров гигиены и эпидемиологии ФМБА России, осуществляющих оценку содержания 1,1- диметилгидразина, а также может быть использована в производственных лабораториях предприятий, специализирующихся на проведении аналогичных исследований.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящих методических указаниях использованы ссылки на следующие нормативные документы:

Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»

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

ГОСТ 1.5-2001 Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации Общие требования к построению, изложению, оформлению, содержанию и обозначению

ГОСТ Р 1.5-2004 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные Российской Федерации. Правила, построения, изложения, оформления и обозначения

ГОСТ 8.207-76 ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения

ГОСТ 8.417-2002 ГСИ. Единицы величин

ГОСТ Р 8.563- 2009 ГСИ. Методики (методы) выполнения измерений

ГОСТ 12.0.003-74 (СТ СЭВ 709-77) «ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация»

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда

ГОСТ 12.1.004-91 Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-86 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.010-76 (СТ СЭВ 3517-81) «ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования»

ГОСТ 12.1.016-79 ССБТ. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам, измерение концентраций, порядок веществ

ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура средств защиты

ГОСТ 12.4.007-74 Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Метод определения температуры вдыхаемого воздуха

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 Общие требования к компетенции испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4204-77 Серная кислота. Технические условия

ГОСТ 5556-81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

ГОСТ Р ИСО 5725-2002 Точность (правильность и прецизионность)

ГОСТ 6702-79 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 15150-69 Машины, приборы и другие технические изделия

ГОСТ 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

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:

3.1 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»/

3.2 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»/

3.3 результат измерений: Значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений /ГОСТ Р ИСО 5725 - 1/

3.4 показатель точности измерений: Установленные характеристики погрешности и ее составляющих для любого из совокупности результатов измерений, полученного при соблюдении требований и правил аттестованной методики выполнения измерений /ГОСТ Р 8.563/

3.5 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].

3.6 аттестованная смесь веществ (аттестованная смесь); АС: Смесь двух и более веществ (материалов), приготовленная по документированной методике, с установленными в результате аттестации по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления значениями величин, характеризующих состав смеси /РМГ 60/ [3]

3.7 метрологические характеристики АС: Характеристики, предназначенные для определения результатов измерений, выполняемых с применением АС, а также для оценивания погрешностей этих результатов /РМГ 60/ [3]

3.8 аттестуемая характеристика АС: Величина, характеризующая содержание определенного компонента вещества (материала) АС, значение которой подлежит установлению при аттестации АС /РМГ 60 / [3]

3.9 аттестованное значение АС: Значение аттестуемой характеристики АС, установленное при аттестации АС /РМГ 60/ [3]

3.10 погрешность аттестованного значения АС (погрешность АС): Отклонение аттестованного значения АС от истинного значения аттестуемой характеристики экземпляра

3.11 метрологические характеристики АС: Характеристики, предназначенные для определения результатов измерений, выполняемых с применением АС, а также для оценки погрешностей этих результатов /РМГ 60/ [3].

4 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

4.1 Физико-химические и токсические свойства 1,1-диметилгидразина [3]

1,1-диметилгидразин	
Брутто формула:	$C_2H_8N_2$
Молекулярная масса, г	60,1
Плотность, г/см^3	0,794
Температура кипения, ^{0}C	63,1
Температура плавления, ^{0}C	58
Упругость пара при 20^{0}C мм рт. ст.	122,4

1,1-Диметилгидразин – бесцветная или бледно-желтого цвета жидкость с резким специфическим запахом, характерным для органических аминов. Обладает относительно высокой летучестью и испаряемостью, о чем свидетельствует низкая температура кипения (63°С при 760 мм рт.ст.) и высокое давление насыщенных паров (122,4 мм рт. ст. при t 20°С). С повышением температуры летучесть вещества значительно увеличивается. Плотность 1,1-диметилгидразина при 20°С – (0,787–0,795) г/см^3 массовая доля основного вещества 99,4 %, погрешность 0,6 %, t замерзания – 57,2°С, t вспышки 15°С, t самовоспламенения 248,9°С. Растворяется в воде, спиртах, углеводородах, аминах, эфирах, в водных растворах кислот. Водные растворы обладают щелочными свойствами.

По химической природе 1,1-диметилгидразин представляет собой органическое основание с сильно выраженными восстановительными свойствами, легко окисляется как кислородом воздуха и растворенным кислородом в воде, так и другими окислителями – оксидами азота, хлора, озоном и др. Особенно интенсивно 1,1-диметилгидразин реагирует с 98 % азотной кислотой и окислами азота. Эта реакция положена в основу применения обоих компонентов в качестве ракетного топлива.

При окислении 1,1-диметилгидразина, в зависимости от условий (температура, продолжительность окисления, наличие каталитически активных веществ), образуются новые химические соединения: нитрозодиметиламин, тетраметилтетразен, формальдегид, диметиламин, метилендиметилгидразин и другие продукты окисления, многие из которых до настоящего времени не идентифицированы. В почве разлагается, в основном, до тетраметилтетразена, нитрозодиметиламина, диметиламина, формальдегида, нитратов, нитритов.

При взаимодействии с кислотами 1,1-диметилгидразин образует соли. В водной среде вступает в реакцию с кетонами и различными ароматическими альдегидами, образуя соответствующие гидразоны, малорастворимые в воде и хорошо экстрагируемые неполярными растворителями. Эта реакция положена в основу большинства фотоколориметрических, спектрофотометрических, газохроматографических методик определения 1,1-диметилгидразина в различных средах.

1,1-диметилгидразин относится к I классу опасности (чрезвычайно опасное вещество в плане развития острых смертельных отравлений при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении). Оказывает токсическое действие при любых путях поступления в организм – через органы дыхания, желудочно-кишечный тракт, кожу.

При острых отравлениях 1,1-диметилгидразином на первый план выступают симптомы поражения центральной нервной системы и в меньшей степени – печени. При хроническом отравлении преобладают признаки поражения печени, а также других систем (центральной нервной, сердечно-сосудистой, выделительной, кроветворной). Попав в организм, 1,1-диметилгидразин через 20 – 60 минут определяется в крови. По органам распределяется, практически, равномерно. Наибольшее содержание его определяется в почках, печени и селезенке. Выделение 1,1-диметилгидразина из организма происходит как через органы дыхания с выдыхаемым воздухом, так и через почки с мочой. По данным разных авторов в первые сутки с мочой выделяются от 13 до 50% 1,1-диметилгидразина в неизмененном виде.

Помимо общетоксического действия, 1,1-диметилгидразин обладает отдаленными эффектами: возникновение опухолей (канцерогенный), нарушение репродуктивной функции организма в результате изменения половых клеток (гонадотоксический), влияние на плод и потомство (эмбриотоксический).

4.2 Метод измерений

Метод определения основан на измерении оптической плотности окрашенного комплекса при взаимодействии 1,1-диметилгидразина с п-нитробензальдегидом при длине волны 400 нм на КФК-2 в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм относительно дистиллированной воды.

Примечание: допускается применение иных средств измерений, вспомогательного оборудования, реактивов и материалов, обеспечивающих показатели точности, установленные для данной МВИ. Средства измерения должны быть поверены в установленные сроки.

4.3 Требования к показателям точности измерений

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

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

Диапазон измерений мкг/дм^2	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности методики при доверительной вероятности P=0.95), ±δc, %	Показатели точности (границы относительной погрешности методики при доверительной вероятности P=0.95), ± δ, %
от 1,0 до 10,0 вкл.	6	9	14	22

*/ Методика условно разделена на две стадии: отбора аналитической пробы и аналитическую.

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

5.1 Средства измерений

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

Таблица 2 – Средства измерений

Наименование средства измерения (обозначение стандарта, ТУ, ТД на СИ)	Наименование измеряемой величины	Погрешность
Фотометр фотоэлектрический (типа КФК-3) ТУ 3-3.2164-89 [4]	оптическая плотность	3,0%
Весы лабораторные ВЛР-200 (или любой другой марки) ГОСТ 24104-2001	миллиграмм	0,75
Пипетки вместимостью 1,0; 5,0; 10 см^3 ГОСТ 29227-91 4-2-1 4-2-2 6-2-10	кубический сантиметр	 ±0,01 ±0,02 ±0,05
Колбы вместимостью 50; 100 см^3 ГОСТ 1770-74 2-50-2 2-100-2	кубический сантиметр	 ±0,12 ±0,2

5.2 Вспомогательные устройства и материалы

Баня водяная	ТУ 64-12850-80 [5]
Штативы для пробирок	ТУ 64-1707-61 [6]
Стакан лабораторный термостойкий вместимостью 500,1000 см^3	ГОСТ 25336-82
Пробирки с притертыми пробками, типа ПРМ	ГОСТ 25336-82
Дистиллятор ДЭ-40	ТУ9452-002-22213860-00 ДЭ-00 [7]
Линейка чертежная	ГОСТ 17435-72
Вата гигроскопическая	ГОСТ 5556-81
Пластмассовые пробирки с завинчивающимися пробками	SCT-15 ML-S-USA
Фильтры обеззоленные «Красная лента»	ТУ 6-09 1678-86 [8]

5.3 Реактивы

1,1- диметилгидразин, плотность при 20^{0}С – 0,794 г/см^3, массовая доля основного вещества – 99,4 %, погрешность 0,6%	ГОСТ В-17803-72
Пара-нитробензальдегид	ТУ 6-09-45-17-77 [9]
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Кислота уксусная ледяная х. ч	ГОСТ 61-75
Этиленгликоль ч.д.а	ГОСТ 61-75
Кислота серная х.ч	ГОСТ 4204-77
Калия бихромат технический. Технические условия.	ГОСТ 2652-78

Примечания: 1. Допускается применение иных средств измерения, вспомогательного оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, обеспечивающих показатели точности, установленные для данной МИ.

2. 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, славшие экзамен по технике безопасности, согласно ГОСТ 12.0.004.

Работы по подготовке и проведению 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 12.019.

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

Все работы с 1,1-диметилгидразином проводят в вытяжном шкафу при включённой вентиляции в спецодежде: халат, защитные очки, резиновые перчатки.

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

Около работающего должны находиться средства тушения пожара: песок, асбестовое одеяло, совок, огнетушитель.

На рабочем месте раствор 1,1-диметилгидразина должен храниться в склянке с притёртой пробкой. Все растворы отбирают пипеткой с помощью резиновой груши. Посуду после работы моют водой или хромовой смесью.

При попадании раствора 1,1-диметилгидразина на кожу, его сразу обильно смывают водой. При попадании в глаза следует немедленно промыть водой, затем 0,5% раствором борной кислоты и отправить пострадавшего в медпункт.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛИЦ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ

К выполнению измерений и обработке их результатов могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, прошедшие соответствующую подготовку, имеющие опыт работы в химической лаборатории и ознакомленные с действующими правилами и техникой безопасности работы с формальдегидом.

8 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдаются следующие условия:

Температура окружающего воздуха, ^{0}C	+10...+35
Атмосферное давление, мм рт. ст.	630 – 800
Относительная влажность воздуха, %	65 ± 20
Напряжение в сети, В	220 ± 20
Частота питающей сети, Гц	50 ± 0,5

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 Приготовление растворов

9.2.1 Приготовление исходного стандартного раствора 1,1-диметилгидразина

В мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см^3 вносят 15-20 см^3 дистиллированной воды, взвешивают (P_1), затем прибавляют в колбу микропипеткой 0,13 см^3 1,1- диметилгидразина и снова взвешивают (P_2). Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают и рассчитывают массу навески 1,1-диметилгидразина. по формуле:

$$m = (P_2-P_1), \text{ мг},$$

где: P_1 – вес колбы с водой, мг;

P_2 – вес колбы с водой и 1,1- диметилгидразином, мг.

Аттестованное значение массовой концентрации 1,1 диметилгидразина в исходном растворе рассчитывают по формуле:

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

где: μ- массовая доля 1,1-диметилгидразина в продукте, % (значение μ приводится в сертификате на продукт); μ = 99,4%;

m – масса навески 1,1-диметилгидразина, взятая для приготовления исходного раствора, мг;

V – объем приготовленного исходного раствора, см^3;V = 50 см^3.

Исходный аттестованный раствор устойчив в течение двух недель.

9.2.2 Приготовление основного стандартного раствора 1,1-диметилгидразина

Рассчитывают количество см^3 исходного раствора, необходимое для приготовления 100 см^3 основного раствора с массовой концентрацией 100 мкг/см^3.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают расчетное количество исходного аттестованного раствора 1,1-диметилгидразина и доводят до метки дистиллированной водой.

Аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в основном растворе рассчитывают по формуле:

$$a_o = a_и V_1 / V_2, \text{ мкг/см}^3,$$

где:

V_1 – объем исходного раствора, отобранный для приготовления основного раствора, см^3;

V_2 – объем приготовленного раствора, см^3; V_2 = 100 см^3.

Аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в основном растворе составляет 100 мкг/см^3. Основной аттестованный раствор устойчив в течение двух недель.

9.2.3 Приготовление рабочего стандартного раствора 1,1-диметилгидразина

10 см^3 основного аттестованного раствора разбавляют до 100 см^3 в мерной колбе дистиллированной водой.

Аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе рассчитывают по формуле:

$$a = a_0 V_3 / V_4, \text{ мкг/см}^3,$$

где:

V_3 – объем основного раствора, отобранный для приготовления рабочего раствора, см^3; V_3 = 10 см^3.

V_4 – объем приготовленного рабочего раствора, см^3; V_4 = 100 см^3.

Аттестованное значение массовой концентрации 1,1 диметилгидразина в рабочем растворе составляет 10 мкг/см^3.

Рабочий аттестованный раствор готовится перед употреблением и устойчив в течение рабочего дня.

Характеристики погрешности аттестованных значений массовых концентраций 1,1-диметилгидразина в растворах рассчитывают по процедуре приготовления в соответствии с РМГ 60-2003. Формулы расчета представлены в Приложении.

9.2.4 Приготовление 0,05 М раствора п-нитробензальдегида

3,75±0,01 г п-нитробензальдегида помещают в мерную колбу на 500 см^3, вносят 200 см^3 этиленгликоля и перемешивают до полного растворения, затем доводят объем до метки этиленгликолем и вновь перемешивают.

Раствор пригоден к работе в течение 30 дней при условии хранения в темном месте при нормальных климатических условиях.

9.2.5 Приготовление 30%-ной уксусной кислоты

В мерную колбу, вместимостью 100 см^3, вносят 70 см^3 дистиллированной воды. Затем мерным цилиндром добавляют 30 см^3 ледяной уксусной кислоты. Содержимое колбы тщательно перемешивают.

10 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Загрязненность поверхностей определяется методом смыва. Смыв берется с участка 10х10 см ватным тампоном весом 0,15 - 0,2 г. Тампоны смачиваются дистиллированной водой и готовятся в день отбора проб. Для взятия смывов с загрязненной поверхности пинцетом берется отжатый ватный тампон и двумя влажными и одним сухим обрабатывается выбранный участок. Полученные таким образом пробы (тампоны) помещают в стеклянные стаканчики вместимостью 50 $см^3$ для проведения анализа в день отбора. При невозможности анализа проб в день отбора, ватные тампоны упаковывают в пластмассовые пробирки с завинчивающейся пробкой и хранят в прохладном месте не более недели.

Одновременно составляют сопроводительный документ (акт отбора проб), где указывают цель анализа, место и дату отбора, должность и фамилию отобравшего пробу.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Построение градуировочного графика

Градуировочный график, выражающий зависимость оптической плотности растворов от массовой концентрации 1,1-диметилгидразина, строят по семи градуировочным растворам.

В пробирки с приплифованными пробками вносят пипетками компоненты градуировочных растворов в последовательности и количествах, указанных в таблице 3. Пробирки с приготовленными растворами после тщательного перемешивания помещают на 5 минут в кипящую водяную баню, затем охлаждают до комнатной температуры.

Измеряют оптическую плотность растворов ($Д_{пр}$) на фотометре в кюветах с толщиной рабочего слоя 20 мм при длине волны 400 нм (светофильтр №2 при использовании фотометра КФК-2) относительно дистиллированной воды. Все операции повторяют десять раз.

Таблица 3- Алгоритм приготовления градуировочных растворов 1,1-диметилгидразина для построения градуировочного графика

Состав градуировочных растворов	Номер градуировочного раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
1. Рабочий аттестованный раствор с массовой концентрацией 1,1-диметилгидразина 10,0 мкг/$см^3$, $см^3$	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
2. Вода дистиллированная, $см^3$	5,0	4,9	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0
3. Уксусная кислота, ледяная	Во все пробирки по 2 капли						
4.0,05 М р-р п-нитробензальдегида, $см^3$	Во все пробирки по 5						
Содержание 1,1-диметилгидразина, мкг	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0

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:

$$X - C \le \Delta_{гр}, \qquad (1)$$

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:

$$\overline{X_i} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n} \quad (мкг; мкг/см^3), \qquad (2)$$

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:

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

- доверительный интервал:

$$\Delta\overline{X_i} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t \quad (мкг; мкг/см^3), \qquad (4)$$

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

- точность (относительная погрешность) измерений:

$$\delta_{гр} = \frac{\Delta \overline{X_i}}{\overline{X_i}} \cdot 100\%; \qquad \Delta_{гр} = 0{,}01\delta_{гр} \cdot C, \text{ (мкг; мкг/см}^3\text{)} \qquad (5)$$

11.3 Проведение анализа

Отобранные пробы (ватные тампоны) заливают 10 см^3 дистиллированной воды и оставляют на 20 минут. По истечении указанного времени содержимое стаканчика фильтруют, отжимая ватный тампон стеклянной палочкой. При фильтровании загрязненных растворов рекомендуется применять два бумажных фильтра «Красная лента». Если фильтрат не прозрачный, его переносят в перегонную колбу вместимостью 50 см^3, добавляют 2 см^3 40% раствора NaOH и проводят перегонку. В приемник вносят 1см^3 дистиллированной воды, подкисленной 1 каплей концентрированной уксусной кислоты. Отводная трубка холодильника во время перегонки должна быть погружена в слой раствора в приемнике. При окончании отгонки, раствор, оставшийся в перегонной колбе, должен составлять по объему не менее 2 см^3 (объем добавленной перед отгонкой щелочи). Потери при перегонке проб, содержащих 1,0-10,0 мкг 1,1 диметилгидразина, составляют 10-5% соответственно. Можно загрязненные пробы центрифугировать.

При проведении анализа 5см^3 пробы после фильтрации или 5 см^3 отгона вносят в пробирки, добавляют по 5 см^3 0,05 М раствора п-нитробензальдегида (п-НБА), затем по одной капле концентрированной уксусной кислоты, тщательно перемешивают и помещают на 5 минут в кипящую водяную баню, затем охлаждают до комнатной температуры. Раствор из пробирки переносят в кювету с рабочим слоем 20 мм и фотометрируют при длине волны 400 нм относительно плотности дистиллированной воды.

12 ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Массовую концентрацию 1,1-диметилгидразина в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{m \cdot Vp}{Va \cdot S} \text{ мкг/дм}^2, \qquad (6)$$

где:

V_p –общий объем раствора пробы, см^3;

m – масса 1,1-диметилгидразина, найденная по градуировочному графику в объеме раствора, взятого на анализ, мкг;

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

S – площадь смыва , 1 дм^2.

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

результат анализа X мкг/дм^2, характеристика погрешности δ%, P= 0,95 или

X±Δ мкг/дм^2, P=0,95, где Δ = δ· X /100 мкг/дм^2.

Значения δ приведены в таблице 1.

Результат измерений должен оканчиваться тем же десятичным разрядом, что и погрешность. Результаты измерений удостоверяются лицом, проводившим измерения, а при необходимости, руководителем организации (предприятия), подпись которого заверяется печатью.

13 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. Значения показателей повторяемости и воспроизводимости, предела воспроизводимости приведены в таблицах 4 и 5. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного результата может быть использовано их общее среднее значение.

Таблица 4 - Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мкг/дм^2	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях) R, %
от 1,0 до 10,0 вкл.	17	25

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

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 $K_к$ с нормативом контроля К.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = X - C, \quad (7)$$

где: X – результат контрольного измерения массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в образце для контроля;

C – аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в образце для контроля.

В качестве образца для контроля используют чистый ватный тампон, приготовленный как в п.10 с введенной добавкой раствора 1,1-диметилгидразина, аттестованного по процедуре приготовления.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta^1, \quad (8)$$

где:

$$\Delta^1 = \sqrt{(0{,}01\,\delta\,C)^2 - \theta_{отб}^2}, \quad (9)$$

Значение δ приведены в таблице 1;

C - величина добавки массовой концентрации 1,1-диметилгидразина;

$\theta_{отб}$ - погрешность используемого средства отбора проб.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K \quad (10)$$

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

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

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. Под общей редакцией проф., д.м.н. В.В. Уйба. Москва, 2011г.

[4] ТУ 3- 3.2164-89 Фотометр фотоэлектрический (типа КФК-3)

[5] ТУ 64-12850-80 Баня водяная

[6] ТУ 64- 1707 -61 Штативы для пробирок

[7] ТУ 9452-002-22213860-00 ДЭ-40 Дистиллятор (Аквадистиллятор)

[8] ТУ 6-09 1678-86 Фильтры обеззоленные «Красная лента»

[9] ТУ 6-09-45-17-77 Пара-нитробензальдегид

[10] ТУ 21 ЭССР 119-79 Стекло гранулированное (стеклянные шарики марки А 0,8-1,0мм)

[11] РМГ 60-2003 Рекомендации по межгосударственной стандартизации. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

ПРИЛОЖЕНИЕ

РАСЧЕТ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АТТЕСТОВАННЫХ РАСТВОРОВ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

Расчет аттестованных значений массовых концентраций веществ и характеристик погрешности аттестованных значений производится в соответствии с РМГ 60 [11].

1 Расчет аттестованного значения основного раствора 1,1-диметилгидразина

1.1 Расчет аттестованных значений

Основной раствор готовят, как описано в п.9.2.1.

Аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в основном растворе рассчитывают по формуле:

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

где: m - масса навески 1,1-диметилгидразина , взятой для приготовления основного раствора, мг; m = 100,0 мг;

μ - массовая концентрация 1,1-диметилгидразина 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 1,1-диметилгидразина в основном растворе составляет 1,00 $мг/см^3$.

1.2 Расчет характеристики погрешности

Характеристику погрешности аттестованного значения массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в основном растворе рассчитывают по формуле:

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

где: Δ - характеристика погрешности аттестованного значения массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в основном растворе, $мг/см^3$;

a - аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в основном растворе, $мг/см^3$; a = 1,00 $мг/см^3$;

μ - массовая доля основного вещества (1,1-диметилгидразина) в продукте, %; μ = 99,98 %;

Δμ - характеристика погрешности установления массовой доли вещества в продукте, %; Δμ=(100-μ)%; Δμ = 0,02%

m - масса навески 1,1-диметилгидразина, взятой для приготовления основного раствора, мг; m = 100,0 мг;

Δm - характеристика погрешности взвешивания при установлении массы 1,1-диметилгидразина для приготовления основного раствора, мг; Δm = 0,75 мг;

V - объём 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 $мг/см^3$.

2 Расчет аттестованного значения и характеристики погрешности аттестованного значения массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе

2.1 Расчет аттестованного значения рабочего раствора 1,1-диметилгидразина

Рабочий раствор готовят, как описано в п.9.2.2.

Аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе рассчитывают по формуле:

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

где: а- аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в основном растворе, $мг/см^3$; а =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 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе составляет 0,01 $мг/см^3$ или 10,00 $мкг/см^3$.

2.2 Расчет характеристики погрешности аттестованного значения рабочего раствора

Характеристику погрешности аттестованного значения массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе рассчитывают по формуле:

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

где: а – аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина 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 1,1-диметилгидразина 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.

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 222.0162/01.00258/2012

Методика измерений массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в смывах с
наименование методики, включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
поверхностей оборудования, строительных конструкций, кожных покровов и средств
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений
индивидуальной защиты фотометрическим методом,

предназначенная для применения в лабораториях научно-исследовательских
область использования
организаций и центров гигиены и эпидемиологии ФМБА России,

разработанная ФГУ "ФМБЦ им. А.И.Бурназяна" ФМБА России (123182, Москва,
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику
ул. Живописная, 46)

и содержащаяся в Методических указаниях по методам контроля ФМБА России
обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц
"Методика измерений массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в смывах с
поверхностей оборудования, строительных конструкций, кожных покровов и средств
индивидуальной защиты фотометрическим методом", год утверждения 2012, на 24 стр.

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

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по
теоретических и (или) экспериментальных исследований
разработке методики измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений
нормативно-правовой документ в области обеспечения единства измерений (при наличии) и ГОСТ Р 8.563
соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л.

Зам. директора по научной работе		**С.В.Медведевских**
Зав. лабораторией		**О.Б. Пономарева**
Дата выдачи		17.07.2012
Рекомендуемый срок пересмотра методики измерений:		17.07.2017

М.П.

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

МЕТРОН

Приложение к свидетельству № 222.0162/01.00258 / 2012
об аттестации методики измерений массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в смывах с поверхностей оборудования, строительных конструкций, кожных покровов и средств индивидуальной защиты фотометрическим методом

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

Диапазон измерений, мкг/дм^2	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R,%	Показатель правильности (граница относительной систематической погрешности методики при доверительной вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности методики при доверительной вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
от 1,0 до 10,0 вкл.	6	9	14	22

2 Диапазон измерений, значения предела повторяемости, предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мкг/дм^2	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R, %
от 1,0 до 10,0 вкл.	17	25

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры 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 исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

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

Вед. инженер ФГУП «УНИИМ»,
эксперт-метролог
(сертификат RUM 02.33.00219-2) Белобородова Г.И.

Дата выдачи: 17.07.2012

gost.e-ecolog.ru