Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1 Методы контроля. Химические факторы

Методика измерений массовой доли 1,1-диметилгидразина в пробах почвы фотометрическим методом

Методические указания по методам контроля
МУК 4.1.019 – 11

Федеральное медико-биологическое агентство
Москва 2011

gost.e-ecolog.ru

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 Разработаны Федеральным государственным учреждением «Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна» Федерального медико-биологического агентства (Болтромеюк Л.П., Рябова Т.В.).

2 Методика аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 и ГОСТ Р ИСО 5725-2002 Федеральным государственным унитарным предприятием Уральский научно-исследовательский институт метрологии (ФГУП «УНИИМ») Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии выдано Свидетельство об аттестации № 224.0167/01.00258/2010 от 25 октября 2010 г.

3 Рекомендованы к утверждению подкомиссией по специальному нормированию Федерального медико-биологического агентства (протокол от 24 марта 2011 года, № 3/2011)

4 Утверждены и введены в действие заместителем руководителя Федерального медико-биологического агентства России, Главным государственным санитарным врачом по обслуживаемым организациям и обслуживаемым территориям «24» марта 2011 г.

5 Введены взамен МУК 4.1.018-06 «Методика выполнения измерений массовой доли 1,1-диметилгидразина в пробах почвы фотоколориметрическим методом».

Федеральный закон Российской Федерации от 30 марта 1999 г. № 52-ФЗ
"О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения"

«Государственные санитарно-эпидемиологические правила и нормативы (далее - санитарные правила) - нормативные правовые акты, устанавливающие санитарно-эпидемиологические требования (в том числе критерии безопасности и (или) безвредности факторов среды обитания для человека, гигиенические и иные нормативы), несоблюдение которых создает угрозу жизни или здоровью человека, а также угрозу возникновения и распространения заболеваний; санитарно-эпидемиологическое заключение - документ, удостоверяющий соответствие (несоответствие) санитарным правилам факторов среды обитания, хозяйственной и иной деятельности, продукции, работ и услуг, а также проектов нормативных актов, проектов строительства объектов, эксплуатационной документации» (статья 1).

«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

1	**ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ**	4
2	**НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ**	5
3	**ТЕРМИНЫ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ**	6
4	**ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**	7
	4.1 Физико-химические и токсические свойства 1,1-диметилгидразинана	7
	4.2 Метод измерений	9
	4.3 Требования к показателям точности измерений	9
5	**СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ**	10
	5.1 Средства измерений	10
	5.2 Вспомогательные устройства и материалы	10
	5.3 Реактивы	11
6	**ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**	12
7	**ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛИЦ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ**	13
8	**ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ**	13
9	**ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ**	13
	9.1 Подготовка фотометра к работе	13
	9.2 Приготовление растворов	13
10	**ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ**	16
11	**ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ**	16
	11.1 Подготовка почвы	16
	11.2 Проведение анализа	17
	11.3 Построение градуировочного графика	18
	11.4 Контроль стабильности градуировочного графика	20
12	**ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ**	21
13	**ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ**	22
14	**ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ**	23
15	**КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ**	23
	БИБЛИОГРАФИЯ	25
	ПРИЛОЖЕНИЕ Расчет метрологических характеристик растворов 1,1-диметилгидразина	26

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



В.В.Романов

24 марта 2011 г.

4.1. Методы контроля. Химические факторы

Методика измерений массовой доли 1,1-диметилгидразина в пробах почвы фотометрическим методом

Методические указания по методам контроля
МУК 4.1.0*19*-11

Дата введения – с момента утверждения

I ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1 Настоящие методические указания по методам контроля устанавливают фотометрическую методику измерений массовой доли 1,1-диметилгидразина в почве в диапазоне (0,02 – 10,0) мг/кг воздушно-сухой пробы. При содержании 1,1-диметилгидразина свыше 10 мг/кг до 50 мг/кг допускается разбавление почвенного экстракта.

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

---

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

ГН 2.1.7.2735-10 «Предельно допустимая концентрация (ПДК) 1,1-диметилгидразина (гептил) в почве» (зарегистрировано Минюстом России 27 сентября 2010 года, регистрационный № 18550)

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

ГОСТ 8.315-97 ГСИ Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 8.417-2002 ГСИ. Единицы величин

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

ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы

ГОСТ 12.0.004-90 ССБТ. Организация обучения безопасности труда

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования

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

ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.007-74 Респираторы фильтрующие противогазовые РПР-67. Технические условия

ГОСТ 12.4.021-75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 17.4.4.02-84 Охрана природы. Почвы. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа

ГОСТ 61-75 Кислота уксусная. Технические условия

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

ГОСТ 3118-77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4233-77 Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ Р ИСО 5725 (1-6)-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 Общие требования к компетенции испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

ГОСТ В 17803-72 Горючее несимметричный диметилгидразин. Технические условия

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 20015-88 Хлороформ. Технические условия

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

ГОСТ 24363-80 Калия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы основные, параметры и размеры

ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

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 требова-

ниям к измерениям / Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 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 г. № 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: Установленная характеристика точности любого результата измерений, полученного при соблюдении требований и правил данной 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].

4 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

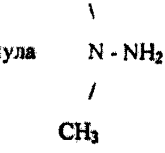
4.1 Физико-химические и токсические свойства 1,1-диметилгидразина [3]

1,1-диметилгидразин

Химическое название по IUPAC – 1,1-диметилгидразин; торговое название – гептил.

Молекулярная формула $C_2H_8N_2$

Структурная формула



Регистрационный номер по CAS 57-14-7

Молекулярная масса 60,1

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 (при t=20°С, 122,4 мм. рт. ст.) С повышением температуры летучесть вещества значительно увеличивается. Плотность 1,1–диметилгидразин при 20°С - 0,787–0,795 г/см^3, Т замерзания – 57,2°С, Т вспышки 15°С,

Т 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. Это 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 неизменном виде.

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

Предельно допустимая концентрация 1,1-диметилгидразина в почве 0,1 мг/кг (ГН 2.1.7.2735-10 «Предельно допустимая концентрация (ПДК) 1,1-диметилгидразина (гептил) в почве»).

4.2 Метод измерений

Метод измерений основан на экстракции 1,1-диметилгидразина из почвы соляной кислотой, отгонке из сильнощелочной среды с парами воды, взаимодействии с п-нитробензальдегидом и фотометрии окрашенных в лимонно-желтый цвет растворов образующихся гидразонов на фотометре КФК-3.

Анализу не мешает присутствие в почве нитрозодиметиламина, тетраметилтетразена, нитратов, нитритов, аммиака, сульфатов, хлоридов и ионов металлов. Не мешают определению формальдегид в концентрациях до 10 мг/кг, гидразин и диметиламин – до 2 мг/кг.

4.3 Требования к показателям точности измерений

Методика измерений обеспечивает получение результатов измерений с точностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

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

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (граница относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
от 0,02 до 0,2 вкл.	14	25	50
св.0,2 до 1,0 вкл.	12	22	44
св.1,0 до 10,0 вкл.	10	20	40

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 фотоэлектрический КФК-3, ТУ 3-3.2164-89 [4]	оптическая плотность	3 %
Весы лабораторные ВЛР-200, 2-го класса, ГОСТ 24104-2001	миллиграмм	0,75
Весы электронные Scout SC2020 «OHAUS», 4-го класса, ГОСТ 24104-2001	грамм	0,01
Пипетки мерные, ГОСТ 29169-91 2-1-2-1 2-1-2-5 2-1-2-10	кубический сантиметр	 ± 0,01 ± 0,05 ± 0,05
Колбы мерные, ГОСТ 1770-74 2-50-2 2-100-2 2-200-2	кубический сантиметр	 ± 0,1 ± 0,2 ± 0,4
Цилиндр мерный, ГОСТ 1770-74 1-25 или 3-25	кубический сантиметр	 ± 0,3 ± 0,3
Стаканы мерные, ГОСТ 25336-82 В-1-50 ХС В-1-500 ХС	кубический сантиметр	 ± 1,0 ± 2,0

5.2 Вспомогательные устройства и материалы

Перемешивающее устройство ПЭ-6410М ТУ 3614-008-23050963-99 [5]

Прибор для отгонки проб, состоящий из следующих деталей (см. рис.1):

–колба круглодонная тип ККШ вместимостью 250 или 500 см^3, 29/32 ТС с дефлегматором 14/23	ГОСТ 25336-82
–холодильник типа ХШ 200 14/23	ГОСТ 25336-82
–цилиндр мерный (приемник) 1-25,3-25	ГОСТ 1770-74
или мерный стакан вместимостью 50 см^3	ГОСТ 25336-82
Плитка электрическая бытовая	ГОСТ 14919-83
Баня водяная с электропологревом	ТУ 64-12850-80 [6]
Пробирки вместимостью 15, 20 см^3	ГОСТ 1770-74
Воронки лабораторные	ГОСТ 25336-82
Воронки делительные вместимостью 100–150 см^3	ГОСТ 25336-82
Дистиллятор ДЭ-40	ТУ 9452-002-22213860-00 [7]
Колбы конические КН-1-500 29/32	ГОСТ 25336-82
Стакан лабораторный термостойкий вместимостью 500, 1000 см^3	ГОСТ 25336-82
Эксикатор диаметром 250 мм	ГОСТ 25336-82
Штатив лабораторный ШЛ-02	ТУ 33.1-14310460-107-2001 [8]
Фильтры беззольные «белая» или «красная лента»	ТУ-2642-001-13927158-2003 [9]
Бумага индикаторная универсальная	ТУ-6-09-1181-76 [10]
Аппарат для дистилляции воды БС	ТУ 25-11-1592-81 [11]
Линейка чертежная	ГОСТ 17435-72

5.3 Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
1,1-диметилгидразин, плотность при 20°С 0,792 г/см^3, массовая доля основного вещества 99,4 %, погрешность 0,6 %	ГОСТ В 17803-72
Спирт этиловый	ГОСТ 18300-87
п–Нитробензальдегид, ч.д.а	ТУ 6-09-260-85 [12]
Натрия гидроксид, х.ч	ГОСТ 4328-77
Калия гидроксид, х.ч	ГОСТ 24363-80
Уксусная кислота, ледяная, х.ч	ГОСТ 61-75
Хлороформ, ч.д.а или х.ч	ГОСТ 20015-88
Соляная кислота, х.ч	ГОСТ 3118-77
Натрий хлористый, х.ч	ГОСТ 4233-77

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

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений концентраций 1,1-диметилгидразина соблюдают следующие требования:

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

Работы по подготовке и проведения 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 взрывоопасности, установленные ГОСТ 12.1.010 и ГОСТ 12.1.004.

Все работы с 1,1-диметилгидразином проводят в вытяжном шкафу при включенной вентиляции в защитных очках и резиновых перчатках.

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

Около работающего должны находиться:

-противогаз;

-средства тушения: песок, асбестовое одеяло, совок, огнетушитель любой марки;

-средства дегазации: силикагель, 10% раствор хлорного железа или хлорная известь.

На рабочем месте допускается хранение 1,1-диметилгидразина в количестве, не превышающем 10 $см^3$, в таре из темного стекла с притертой пробкой.

Исходное вещество, а также все растворы отбирают пипетками с помощью резиновой груши.

Посуду после работы дегазируют 10% раствором хлорного железа. Отработанные растворы собирают в специальную емкость, разбавляют водой и сливают в канализацию.

При случайных проливах 1,1-диметилгидразин засыпают песком, который затем отправляют на выжигание.

При проливах рабочих растворов место пролива дегазируют 10% раствором хлорного железа или хлорной извести.

Все работы по дегазации проводят в противогазе и резиновых перчатках.

При попадании 1,1-диметилгидразина или его растворов на кожу его сразу обильно смывают водой, затем водой с мылом; при попадании в глаза следует немедленно сильно промыть водой и отправить пострадавшего в медпункт.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) 1,1-диметилгидразина в почве составляет 0,1 мг/кг (ГН 2.1.2735-10 «Предельно допустимая концентрация (ПДК) 1,1-диметилгидразина (гептил) в почве».

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛИЦ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ

К выполнению измерений и обработке их результатов могут быть допущены лица, имеющие квалификацию не ниже лаборанта – химика со средним специальным образованием, знакомые с действующими правилами и техникой безопасности работы с 1,1-диметилгидразином.

8 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдаются следующие условия.

Температура окружающего воздуха, °С	+10...+35
Атмосферное давление, мм рт. ст.	630 - 800
Относительная влажность воздуха, %	35 - 85
Напряжение в сети, В	220 ± 10

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводятся следующие работы:

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 Приготовление растворов

9.2.1 Подготовка дистиллированной воды

Дистиллированную воду кипятят на электроплитке в течение 1,5–2-х часов для освобождения от аммиака, углекислоты и других летучих соединений. Сняв колбу с плитки, сразу закрывают ее пробкой.

9.2.2 Приготовление раствора п-нитробензальдегида с массовой долей 0,6%

Взвешивают на аналитических весах 0,6 г п–нитробензальдегида, вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 50–60 см^3 этилового спирта и нагревают на водя-

ной бане при температуре 50–60°С до полного растворения. После охлаждения до комнатной температуры объем доводят до метки этиловым спиртом. Раствор устойчив при хранении в холодильнике и в склянке из темного стекла в течение 2-х месяцев.

9.2.3 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 40%

В стакан из термостойкого стекла помещают 250–300 см^3 дистиллированной (9.2.1) или бидистиллированной воды и медленно, перемешивая стеклянной палочкой, добавляют 200 г гидроксида натрия. После полного растворения добавляют воды до 500 см^3. Приготовленный раствор хранят в полиэтиленовом сосуде. Срок хранения - 3 месяца.

9.2.4 Приготовление раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 1 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50–60 см^3 дистиллированной или бидистиллированной воды, растворяют 5,6 г гидроксида калия и доводят объем до метки водой. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде. Срок хранения - 2 месяца.

9.2.5 Приготовление раствора соляной кислоты с объемной долей 8,6%

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 700–850 см^3 дистиллированной или бидистиллированной воды, приливают 86 см^3 концентрированной соляной кислоты, перемешивают, доводят объем до метки водой. Срок хранения не ограничен.

9.2.6 Приготовление раствора уксусной кислоты с объемной долей 40%

В мерную колбу вместимостью 250 см^3 помещают ~100 см^3 дистиллированной или бидистиллированной воды, добавляют 100 см^3 уксусной кислоты и до метки доводят объем водой. Срок хранения раствора при комнатной температуре - 6 месяцев.

9.2.7 Подготовка хлористого натрия

Натрий хлористый нагревают более двух часов в термостате при температуре 150–160°С. Охлаждают в эксикаторе над хлористым кальцием. Хранят в склянке с притертой пробкой.

9.2.8 Приготовление аттестованных растворов 1,1-диметилгидразина для построения градуировочного графика

9.2.8.1 Приготовление исходного аттестованного раствора

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 15 см^3 дистиллированной (9.2.1) или бидистиллированной воды, взвешивают на аналитических весах, добавляют 0,5 см^3 1,1-

диметилгидразина и вновь взвешивают. Доводят объем до метки водой, тщательно перемешивают и рассчитывают массу навески 1,1-диметилгидразина по формуле: $m=(P_2-P_1)$, 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:

$$a_в = \frac{\mu \cdot m}{100\% \cdot V}, \text{ мг/см}^3, \quad (1)$$

где: μ - массовая доля 1,1-диметилгидразина в продукте, %; μ=99,4 %;

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

V - объем приготовленного исходного раствора, $см^3$.

Исходный аттестованный раствор 1,1-диметилгидразина устойчив в течение одного месяца при хранении в склянке из темного стекла с притертой пробкой в холодильнике.

9.2.8.2 Приготовление основного аттестованного раствора с массовой концентрацией 1,0 мг/см^3

Рассчитывают количество $см^3$ исходного раствора, необходимое для приготовления 100 $см^3$ основного раствора с массовой концентрацией 1,0 мг/$см^3$.

Пипеткой отбирают рассчитанное количество $см^3$ исходного аттестованного раствора и помещают в колбу вместимостью 50 $см^3$. Объем раствора доводят до метки дистиллированной или бидистиллированной водой и тщательно перемешивают содержимое колбы.

Основной раствор устойчив в течение 10 дней при хранении в склянке из темного стекла в холодильнике.

9.2.8.3 Приготовление аттестованного раствора с массовой концентрацией 100,0 мкг/см^3

Пипеткой отбирают 10 $см^3$ основного аттестованного раствора и помещают в колбу вместимостью 100 $см^3$. Объем раствора доводят до метки дистиллированной или бидистиллированной водой и тщательно перемешивают содержимое колбы.

Раствор готовится перед употреблением. Устойчив в течение рабочего дня.

9.2.8.4 Приготовление аттестованного раствора с массовой концентрацией 10,0 мкг/см^3

Пипеткой отбирают 10 см^3 аттестованного раствора с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 и помещают в колбу вместимостью 100 см^3. Объем раствора доводят до метки дистиллированной или бидистиллированной водой и тщательно перемешивают содержимое колбы.

Раствор готовится перед употреблением. Устойчив в течение рабочего дня.

Примечание: 1. Формулы расчета аттестованных значений и характеристик погрешности аттестованных значений массовых концентраций 1,1-диметилгидразина в растворах, проводимого по процедуре приготовления в соответствии с РМГ 60 [13], приведены в Приложении.

2. Массовую концентрацию 1,1-диметилгидразина в продукте (μ) при необходимости можно определять титрованием исходного продукта йодноватокислым калием в соответствии с МУК 4.1.005-09 „Методика выполнения измерений массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в исходном продукте титриметрическим методом".

10 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб почвы производится в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01 и ГОСТ 17.4.4.02. Почву отбирают с поверхностного слоя 0–20 см. При необходимости (например, в местах значительного поступления 1,1–диметилгидразина на почву) пробы следует отбирать по профилю почвы из шурфа до глубины 1 м послойно через 25 см. Для получения достоверных результатов в каждом пункте отбирают не менее 3-х объединенных проб почвы из слоя 0–20 см. Каждую объединенную пробу составляют из 3–5 точечных, отобранных методом «треугольника» или «конверта» с площади 1 х 1 или 5 х 5 м (в зависимости от размера пробной площадки).

Отобранную пробу, в количестве не менее 400 г, упаковывают в полиэтиленовый пакет или герметично закрытую стеклянную банку.

Химический анализ почвы желательно проводить в день отбора пробы. При невозможности анализа в день отбора упакованные пробы хранятся в прохладном месте (холодильник) не более недели.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Одновременно анализируют не менее двух параллельных проб. При выполнении измерений проводят следующие работы:

11.1 Подготовка почвы

11.1.1 Подготовка почвы для построения градуировочного графика

Почву для построения градуировочного графика и приготовления контрольной пробы желательно подбирать, по возможности, по типу, близкому к анализируемым пробам. При этом почву отбирают в контрольном районе (незагрязненном 1,1-диметилгидразином) в количестве не менее 5 кг из поверхностного слоя 0–20 см, сушат в чистом, хорошо проветриваемом помещении на чистом фанерном листе или эмалированном лотке до постоянного веса и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм.

Высушенную почву хранят в таре (ведро), закрытой крышкой. Срок хранения не ограничен.

11.1.2 Подготовка почвы к анализу

Отобранную пробу почвы тщательно перемешивают (в полиэтиленовом пакете или разложив на эмалированном лотке), просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм и отвешивают три навески почвы по 50 г. Если почва достаточно влажная и не просеивается, освобождаются от посторонних включений (камни, щебень, стекло, корни и др.) и тоже отвешивают три навески по 50 г. В обоих случаях одну из навесок оставляют на воздухе в вытяжном шкафу для определения воздушно-сухой массы (Рс), две другие (Рв, параллельные пробы) анализируют на содержание 1,1-диметилгидразина.

11.2 Проведение анализа

Навеску почвы 50 г (Рв, п.11.1.2) помещают в коническую колбу, добавляют 100 $см^3$ соляной кислоты (п. 9.2.5), закрывают пробкой и интенсивно встряхивают на перемешивающем устройстве в течение 20 минут. После отстаивания осторожно, не взбалтывая, сливают или отфильтровывают через бумажный фильтр („белая" или „красная лента") 50 $см^3$ экстракта. Нейтрализуют экстракт гидроксидом натрия (п. 9.2.3) до pH 6-7, добавляют еще 5 $см^3$ щелочи и помещают в колбу перегонного прибора (рис.). Колбу подсоединяют к холодильнику, отгоняют 50 $см^3$ пробы в мерный цилиндр или мерный стакан вместимостью 50 $см^3$ с 5 $см^3$ уксусной кислоты (п. 9.2.6). На мерном стакане предварительно ставят метку, соответствующую общему объему отгона в 55 $см^3$.

Отгон переносят в колбу вместимостью 200–250 $см^3$, добавляют 1 $см^3$ гидроксида калия (п. 9.2.4), 5 $см^3$ спиртового раствора п–нитробензальдегида (п. 9.2.2). Закрывают колбу пробкой, нагревают содержимое на водяной бане при температуре 75°С в течение 15 минут. После охлаждения до комнатной температуры добавляют 10 $см^3$ хлороформа, интенсивно встряхивают в течение 2 минут, переносят все в делительную воронку. После расслоения нижний хлороформенный слой сливают в сухую пробирку. При недостаточно тща-

тельном разделении слоев отмечается незначительная муть, мешающая фотометрированию. В этом случае пробирки необходимо опустить на несколько секунд в теплую воду или добавить на кончике скальпеля хлористый натрий (п. 9.2.7) и встряхнуть.

Оптическую плотность анализируемой пробы измеряют на фотометре КФК-3 в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм и 1 мм при длине волны 400 нм относительно одновременно приготовленной контрольной пробы.

Если оптическая плотность превышает 0,6, переливают анализируемые и контрольную пробы в кюветы 1 мм и повторяют измерение. При фотометрировании кюветы закрывают крышками.

При содержании 1,1-диметилгидразина в почве выше 10 мг/кг, отбирают новую аликвотную часть оставшегося экстракта, предварительно отфильтрованного, добавляют до 50 $см^3$ экстракт контрольной пробы и проводят анализ.

Для приготовления контрольной пробы 50 г воздушно-сухой почвы, не содержащей 1,1-диметилгидразин (п. 11.1.2), помещают в коническую колбу, добавляют 100 $см^3$ соляной кислоты и дальнейшую подготовку проводят в тех же условиях, как описано выше при анализе проб.

11.3 Построение градуировочного графика

Градуировочный график, выражающий зависимость оптической плотности раствора от массовой концентрации 1,1-диметилгидразина, устанавливают по восьми растворам для градуировки.

Для построения градуировочного графика готовят необходимое количество экстракта воздушно-сухой почвы, не содержащей 1,1-диметилгидразин (п.п. 11.1.2, 11.2), и аттестованные рабочие растворы 1,1-диметилгидразина в почвенном экстракте в соответствии с таблицей 3.

Приготовленные растворы нейтрализуют гидроксидом натрия (п. 9.2.3) до pH 6–7, добавляют еще 5 $см^3$ щелочи, помещают каждый раствор в колбу перегонного прибора и дальнейший анализ проводят так же, как при анализе проб (п. 11.2). Оптическую плотность градуировочных растворов измеряют на фотометре в кюветах 20 и 1 мм при λ=400 нм относительно одновременно приготовленной контрольной пробы (п. 11.2).

Необходимо провести не менее 10 измерений каждой из восьми концентраций 1,1-диметилгидразина в течение нескольких дней, готовя при этом новые рабочие аттестованные растворы. По среднеарифметическим результатам строят два градуировочных графика:

Прибор для отгонки проб.

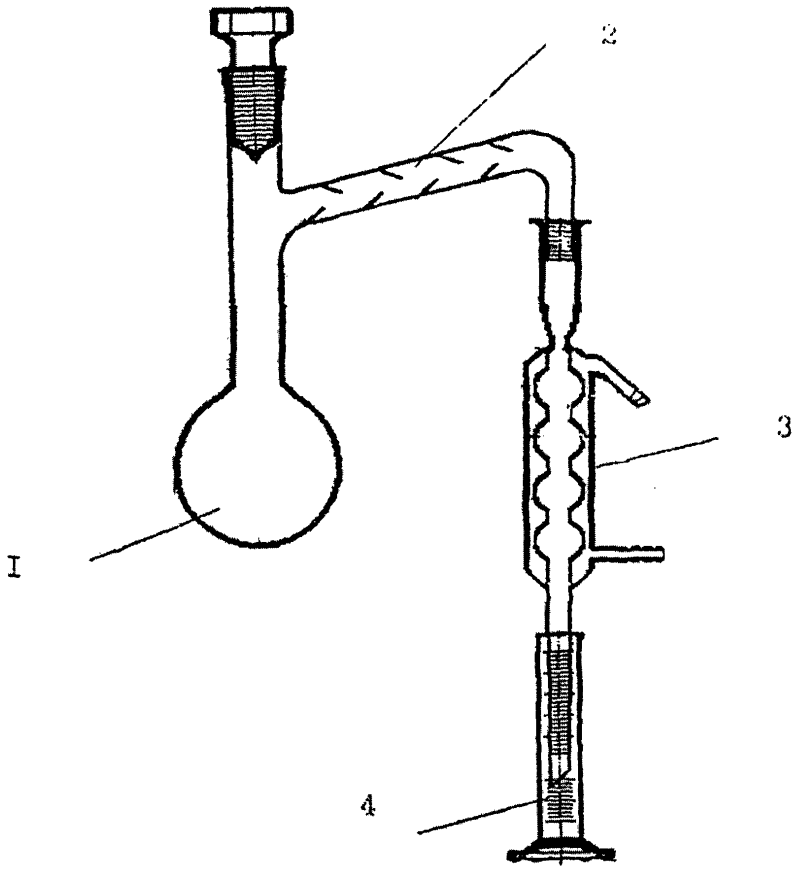


Рис.1

1. Колба перегонная вместимостью 250 или 500 см^3
2. Дефлегматор
3. Холодильник шариковый
4. Приемник – цилиндр

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

Состав градуировочных растворов	Номер градуировочного раствора								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Аттестованный раствор с массовой концентрацией 1,1-диметилгидразина 10 мкг/см^3, см^3		0,05	0,1	0,3	1,0	2,0			
Аттестованный раствор с массовой концентрацией 1,1-диметилгидразина 100 мкг/см^3, см^3							0,5	1,0	2,5
Экстракт почвенный, см^3	0	49,95	49,9	49,7	49,0	48,0	49,5	49,0	47,5
Содержание 1,1-диметилгидразина в экстракте, мкг/пробе	0	0,5	1	3	10	20	50	100	250
Содержание 1,1-диметилгидразина в почве, мг/кг	0	0,02	0,04	0,12	0,4	0,8	2,0	4,0	10,0

один график - для концентраций 0,5–10 мкг/пробе при фотометрировании в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм, другой - для концентраций 10–500 мкг/пробе при фотометрировании в кювете 1 мм. При этом по оси абсцисс откладывают концентрацию 1,1-диметилгидразина в мкг/пробе, по оси ординат – оптическую плотность.

При замене реактивов и средств измерений градуировочный график строят заново.

11.4 Контроль стабильности градуировочного графика

Контроль стабильности градуировочного графика необходимо проводить перед выполнением анализов каждой партии проб.

Для этого берут не менее трех градуировочных растворов 1,1-диметилгидразина, охватывающих диапазон измерений и анализируют, как описано выше в п. 11.2.

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

$$X = C \leq \Delta_{гр}, \qquad (2)$$

где: X- результат измерения содержания 1,1-диметилгидразина в градуировочном растворе, мкг;

C - аттестованное значение содержания 1,1-диметилгидразина 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 по соответствующим формулам рассчитывают:

- среднее арифметическое значение результатов измерений массовой концентрации 1,1-диметилгидразина:

$$\overline{X_i} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n}, \quad \text{мкг}, \tag{3}$$

где: n - число измерений

X_i - результат измерения содержания 1,1-диметилгидразина в i-ой пробе градуировочного раствора, мкг;

- среднее квадратическое отклонение результата измерения массовой доли 1,1-диметилгидразина в градуировочном растворе:

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

- доверительный интервал:

$$\Delta\overline{X_i} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t, \text{ мкг}, \tag{5}$$

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

- точность (относительная погрешность) результата измерений:

$$\delta_{гр} = \frac{\Delta\overline{X_i}}{\overline{X_i}} \cdot 100\%; \ \Delta_{гр} = 0{,}01\ \delta_{гр} C, \text{ мкг}. \tag{6}$$

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую долю 1,1-диметилгидразина в каждой параллельной воздушно-сухой пробе почвы (X_1 и X_2) рассчитывают по формуле:

$$X_{1,2} = \frac{C_э \cdot V \cdot K}{P_в \cdot V_1}, \text{ мг/кг}, \tag{7}$$

где: $C_э$ - содержание 1,1-диметилгидразина в экстракте, мкг/пробе

$P_в$ - масса влажной почвы, взятой на анализ, (п.11.1.2.), г

V - общий объем экстракта, $см^3$

V_1 - объем экстракта, взятого на анализ, $см^3$

K - коэффициент пересчета массы влажной почвы на массу в воздушно-сухом

состоянии

$$K=\frac{P_в}{P_с} \quad (8)$$

$P_с$ - масса почвы, взятой на анализ, в воздушно-сухом состоянии (п.11.1.2.) г

Содержание 1,1-диметилгидразина в экстракте в мкг/пробе находят по градуировочному графику.

За результат анализа ($\bar{X}$) принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 ($\bar{X}=(X_1+X_2)/2$), расхождение между которыми не превышает предела повторяемости. Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 4.

При превышении предела повторяемости (r) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. При повторном превышении предела повторяемости необходимо выяснить причины получения неприемлемых результатов параллельных определений и устранить их.

Таблица 4 - Значение пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
от 0,02 до 0,2 вкл	39
св 0,2 до 1,0 вкл	34
св 1,0 до 10,0 вкл	28

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения $\bar{X}$ в документах, выдаваемых лабораторией, может быть представлен в виде: $\bar{X} \pm \Delta$, P=0,95, где $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X}$ ($\bar{X}$ – массовая доля 1,1-диметилгидразина);

Значения δ приведены в таблице 1.

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде $\bar{X} \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где:

$\bar{X}$ - результат измерения, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm\Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

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

Примечание: Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0,84\ \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля результатов измерений.

14 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 может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

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

Таблица 5 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,02 до 0,2 вкл	70
св 0,2 до 1,0 вкл	62
св 1,0 до 10,0 вкл	56

15 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

15.1 Контроль качества результатов измерений

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).

15.2 Оперативный контроль процедуры измерений

Оперативный контроль процедуры измерений проводят на основе контроля внутрилабораторной прецизионности и погрешности.

15.3 Контроль внутрилабораторной прецизионности

Контроль внутрилабораторной прецизионности осуществляют путем сравнения результатов измерений массовой доли 1,1-диметилгидразина в пробе, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела внутрилабораторной прецизионности ($R_л$), выраженного в единицах измеряемых содержаний

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 R_л \cdot \overline{X}, \qquad (9)$$

где: X_1, X_2 - результаты, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности;

$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности;

$R_л$ - значение предела внутрилабораторной прецизионности.

Значение $R_л$ может быть приведено в Протоколе установленных показателей качества результатов анализа при реализации методики выполнения измерений в лаборатории.

При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (9) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

15.4 Контроль погрешности с использованием образца для контроля

Если анализ рабочей пробы показал отсутствие 1,1-диметилгидразина (на уровне предела обнаружения методики), то , в соответствии с п. 5 РМГ 76 [14], введение в рабочую пробу добавки С, соответствующей диапазону действия методики, позволяет рабочую пробу с введенной добавкой рассматривать в качестве образца для контроля с аттестованным значением С. Образец для контроля анализируют в точном соответствии с прописью методики, получают результат X и сравнивают его с аттестованным значением С. При этом результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывается по формуле:

$$K_к = [X - C] \qquad (10)$$

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta, \qquad (11)$$

где: Δ - характеристика погрешности результата анализа, соответствующая аттестованному значению добавки: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot C$

Значение δ приведены в таблице 1.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (12)$$

При невыполнении условия (12) эксперименты повторяют. При повторном невыполнении условия (12) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют 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] Кушнева В.С., Горшкова Р.Б. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ. М., Изд.АТ, 1999

[4] ТУ 3-3.2164-89 Фотометр фотоэлектрический КФК-3

[5] ТУ 3614-008-23050963-99 Перемешивающее устройство ПЭ 6410М

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

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

[8] ТУ 33.1-14310460-107-2001 Штатив лабораторный ШЛ-02

[9] ТУ 2642-001-13927158-2003 Фильтры обеззоленные «Синяя лента», «Красная лента», «Белая лента»

[10] ТУ 6-09-1181-76 Бумага универсальная для определения в интервале pH 1-10 и 7-14

[11] ТУ 25-1592-81 Аппарат для дистилляции воды

[12] ТУ 6-09-260-85 n-Нитробензальдегид. Технические условия

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

[14] РМГ 76-2004 ГСИ Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

ПРИЛОЖЕНИЕ

РАСЧЕТ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРОВ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

1 Расчет метрологических характеристик исходного раствора

1.1 Расчет аттестованного значения

Приготовление исходного раствора и формула расчета аттестованного значения массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в растворе описаны в п. 9.2.8.1.

1.2 Расчет характеристики погрешности

Расчет характеристики погрешности аттестованного значения исходного раствора производят по формуле:

$$\Delta_a = a_a \sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P_1}{P_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P_2}{P_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}, \text{мг/см}^3,$$

где: a_a - аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в исходном растворе, мг/см^3;

$\Delta\mu$ - характеристика погрешности установления массовой доли 1,1-диметилгидразина в продукте, % [$\Delta\mu$=(100-μ)%];

μ - массовая доля 1,1-диметилгидразина в продукте, % (значение μ приводится в сертификате на продукт);

ΔP_1 - характеристика погрешности взвешивания колбы с водой при установлении массы навески 1,1-диметилгидразина для приготовления исходного аттестованного раствора, мг;

P_1 - вес колбы с водой, мг;

ΔP_2 - характеристика погрешности взвешивания колбы с водой и 1,1-диметилгидразином при установлении массы навески 1,1-диметилгидразина для приготовления исходного аттестованного раствора, мг;

P_2 - вес колбы с водой и 1,1-диметилгидразином, мг;

ΔV - характеристика погрешности установления объема V (предел допускаемой погрешности вместимости колбы), см^3;

V - объем приготовленного исходного аттестованного раствора, см^3.

2 Расчет метрологических характеристик основного раствора

2.1 Расчет аттестованного значения

Основной раствор готовят, как описано в п. 9.2.8.2.

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

$$a_0 = a_и \frac{V_1}{V_2}, \text{ мг/см}^3,$$

где: $a_и$ - аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в исходном растворе, мг/см^3;

V_1- объем исходного раствора, отобранного для приготовления основного аттестованного раствора, см.^{3};

V_2- объем приготовленного основного раствора, см^3; V_2 = 50 см^3.

Аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в основном растворе составляет 1,0 мг/см^3.

2.2 Расчет характеристики погрешности

Расчет характеристики погрешности аттестованного значения основного раствора производят по формуле:

$$\Delta_0 = a_0 \sqrt{\left(\frac{\Delta u}{a_и}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2}, \text{мг/см}^3,$$

где: a_0 - аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в основном растворе, мг/см^3 (a_0=1,0 мг/см^3);

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

V_1 - объем исходного аттестованного раствора, отобранного для приготовления основного аттестованного раствора, см^3;

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

V_2 - объем приготовленного основного аттестованного раствора, см^3.

3 Расчет метрологических характеристик рабочего раствора 1,1-диметилгидразина с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 (рабочий раствор № 1)

3.1 Расчет аттестованного значения

Рабочий раствор № 1 готовят, как описано в п. 9.2.8.3.

Аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе № 1 рассчитывают по формуле:

$$a_1 = a_0 \frac{V_3}{V_4}, \text{ мкг/см}^3,$$

где: a_0 - аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в основном растворе, мг/см^3; a_0= 1,0 мг/см^3 или 100,0 мкг/см^3;

V_3- объем основного раствора, отобранного для приготовления рабочего раствора № 1, см^3; V_3=10 см^3;

V_4- объем приготовленного рабочего раствора № 1, см^3; V_4=100 см^3.

Аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе № 1 составляет 0,1 мг/см^3 или 100,0 мкг/см^3.

3.2 Расчет характеристики погрешности

Расчет характеристики погрешности аттестованного значения массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе № 1 производят по формуле:

$$\Delta_1 = a_1\sqrt{\left(\frac{\Delta_0}{a_0}\right)^2+\left(\frac{\Delta V_3}{V_3}\right)^2+\left(\frac{\Delta V_4}{V_4}\right)^2}\ ,\text{мкг/см}^3,$$

где: a_1 - аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе № 1, мкг/см^3 (a_1=100,0 мкг/см^3);

ΔV_3 - характеристика погрешности установления объема V_3 (предел допускаемой погрешности объема пипетки), см^3;

V_3 - объем основного аттестованного раствора, отобранного для приготовления рабочего аттестованного раствора № 1, см^3;

ΔV_4 - характеристика погрешности установления объема V_4, (предел допускаемой погрешности вместимости колбы), см^3;

V_4 - объем приготовленного рабочего аттестованного раствора № 1, см^3.

4 Расчет метрологических характеристик рабочего раствора 1,1-диметилгидразина с массовой концентрацией 10 мкг/см^3 (рабочий раствор № 2)

4.1 Расчет аттестованного значения

Рабочий раствор № 2 готовят, как описано в п. 9.2.8.4.

Аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе № 2 рассчитывают по формуле:

$$a_2 = a_1\frac{V_5}{V_6}\ ,\ \text{мкг/см}^3,$$

где: a_1 - аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе № 1, мкг/см^3 (a_1=100,0 мкг/см^3);

V_5 - объем рабочего аттестованного раствора № 1, отобранного для приготовления рабочего раствора № 2, см^3; V_5=10 см^3;

V_6 - объем приготовленного рабочего раствора № 2, см^3; V_6=100 см^3.

Аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе № 2 составляет 10.0 мкг/см^3.

4.2 Расчет характеристики погрешности

Расчет характеристики погрешности аттестованного значения рабочего раствора № 2 производят по формуле:

$$\Delta_2 = a_2\sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_5}{V_5}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_6}{V_6}\right)^2}\ , \text{мкг/см}^3,$$

где: a_2 - аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе № 2, мкг/см^3 (a_2=10,0 мкг/см^3);

ΔV_5 - характеристика погрешности установления объема V_5, (предел допускаемой погрешности объема пипетки), см^3;

V_5 - объем рабочего аттестованного раствора № 1, отобранного для приготовления рабочего аттестованного раствора № 2, см^3;

ΔV_6 - характеристика погрешности установления объема V_6, (предел допускаемой погрешности вместимости колбы), см^3;

V_6 - объем приготовленного рабочего аттестованного раствора № 2, 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

№ 224.0167/01.00258/2010

Методика измерений массовой доли 1,1-диметилгидразина
наименование методики (метода), включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
в пробах почв фотоколориметрическим методом
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений
предназначенная для применения в лабораториях Центров Государственного санитарного эпидемиологического надзора Федерального медико-биологического агентства,
область использования
разработанная ФГУ «ФМБЦ им. А.И. Бурназяна» ФМБА России,
(123182, г. Москва, ул. Живописная, 46)
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику (метод)
и содержащаяся в Методических указаниях по методам контроля ФМБА России «Методика измерений массовой доли 1,1-диметилгидразина в пробах почв фотоколориметрическим методом»,
обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод),
год утверждения – 2010, на 31 стр.
год утверждения, число страниц

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 разработке методики измерений
и экспериментальных исследований
теоретические и (или) экспериментальные исследования

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует требованиям, предъявляемым
ГОСТ Р 8.563-2009
нормативно-правовой документ (при наличии), ГОСТ Р 8.563 и другие документы

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л.

Зам.директора по научной работе **С.В.Медведевских**

Зав.лабораторией **В.И.Панева**

Дата выдачи: 25.10.2010

Рекомендуемый срок пересмотра методики (метода) измерений: 25.10.2015

МП:

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

Приложение к свидетельству № 224.0167/01.00258/2010
об аттестации методики измерений массовой доли 1,1-диметилгидразина
в пробах почв фотоколориметрическим методом

На 1 листе

1 Диапазон измерений, значения показателей точности*/, повторяемости и воспроизводимости**/

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
от 0.02 до 0.2 вкл.	14	25	50
св. 0.2 до 1.0 вкл.	12	22	44
св. 1.0 до 10.0 вкл.	10	20	40

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.02 до 0.2 вкл.	39	70
св. 0.2 до 1.0 вкл.	34	62
св. 1.0 до 10.0 вкл.	28	56

3 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 повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности)

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений.

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

Старший научный сотрудник ФГУП «УНИИМ», к.х.н., эксперт-метролог (сертификат № RUM 02.33.00221) Тоболкина Н.В.

*/ [illegible] ширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата k=2.

gost.e-ecolog.ru

**/ Значение показателя воспроизводимости установлено на основе результатов межлабораторного эксперимента (L=5).