Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ.

Методика измерений массовой концентрации диоксида азота в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

Методические указания по методам контроля
МУК 4.1.0Ø7- 13

Издание официальное

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 (Л.И. Иваницкая, Г.Я. Сенкевич, С.В. Смирнова)

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 и выдано Свидетельство об аттестации № 222.0163/01.00258/2012

3 Рекомендованы к утверждению подкомиссией по специальному нормированию Федерального медико-биологического агентства (протокол от февраля 2013 г, № 07)

4 Утверждены и введены в действие заместителем руководителя ФМБА России, Главным государственным санитарным врачом по обслуживаемым организациям и обслуживаемым территориям «28» февраля 2013 г.

5 Введены впервые.

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 диоксида азота 8

4.2 Метод измерений 8

4.3 Требования к показателям точности измерений 8

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ 9

5.1 Средства измерений 9

5.2 Вспомогательные устройства и материалы 9

5.3 Реактивы 10

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 10

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛИЦ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ 11

8 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ 11

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ 11

9.1 Подготовка фотометра к работе 11

9.2 Подготовка пробоотборного устройства ПУ-4Э к работе 11

9.3 Приготовление растворов 12

10 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ 12

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ 12

11.1 Построение градуировочного графика 12

11.2 Контроль стабильности градуировочного графика 14

11.3 Проведение анализа 15

12 ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ 15

13 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ 16

14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ 17

БИБЛИОГРАФИЯ 18

ПРИЛОЖЕНИЕ: Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов нитрит-иона 19

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель руководителя Федерального
[illegible]логического агентства
[illegible]ный государственный санитарный врач
[illegible]ным организациям и
[illegible] территориям



[illegible] В. В. Романов
февраля 2013 г.

Дата введения: с момента утверждения

4.2. Методы контроля. Химические факторы.

Методика измерений массовой концентрации диоксида азота в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

Методические указания по методам контроля
МУК 4.1.007 - 13

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1 Методические указания устанавливают фотометрическую методику измерений массовой концентрации диоксида азота в разовых пробах воздуха рабочей зоны в диапазоне концентраций (0.6 до 17) мг/м^3.

1.2 Методика предназначена для применения в лабораториях научно-исследовательских организаций и центров гигиены и эпидемиологии ФМБА России, осуществляющих оценку соответствия гигиеническому нормативу содержания диоксида азота в пробах воздуха рабочей зоны, 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 Р 1.5-92 ГСИ. Общие требования к построению, изложению и содержанию стандартов

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 42- 32 -74 Калий йодистый, х.ч

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

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

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

ГОСТ 253336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

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 оценивания погрешностей этих результатов /РМГ 60/ [3].

4 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

4.1 Физико-химические и токсические свойства диоксида азота [3]

Диоксид азота

Молекулярная формула – NO_2

Молекулярная масса 46,01

Точка плавления $11,2^0C$

Плотность 1,491 г/см^3

Точка кипения $20,7^0C$

Диоксид азота – газ желто- бурого цвета с резким запахом, растворяется в воде, взаимодействуя с ней.

Выше 150 C^0 диоксид азота разлагается на оксид азота и кислород.

В воздухе находится в виде газа.

Диоксид азота обладает выраженным раздражающим действием на дыхательные пути, особенно глубокие, что может привести в тяжелых случаях к отеку легких. Диоксид азота обладает и общетоксическим действием.

Величина гигиенического норматива диоксида азота в воздухе равна 2 мг/м^3.

4.2 Метод измерений

Метод определения основан на реакции нитрит-иона с йодидом калия:

$$2\,KJ + 2\,NO_2 = J_2 + 2\,KNO_2,$$

с последующим фотометрическим измерением образовавшегося азокрасителя с реактивом Грисса-Илосвая при длине волны 540 нм.

4.3 Требования к показателям точности измерений

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

Таблица 1-Диапазон измерений, значения показателя точности и характеристик погрешности стадии пробоотбора и аналитической стадии методики

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Характеристика погрешности стадии пробоотбора, ±$\delta_п$, %	Характеристика погрешности аналитической стадии, ± $\delta_а$, %
от 0,6 до 17 вкл.	20	6	19

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
Устройство ПУ-4Э (для отбора проб воздуха) ТУ 4215-000-11696625 [5]	кубический метр	5,5%

5.2 Вспомогательные устройства и материалы

Стаканы химические вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336-82
Пробирки с притертыми пробками, типа ПРМ	ГОСТ 25336-82
Дистиллятор ДЭ-40	ТУ9452-002-22213860-00 ДЭ-00 [6]
Линейка чертежная	ГОСТ 17435-72
Поглотительные приборы «кипящего слоя»	

5.3 Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Калия йодид х.ч	ГОСТ 42-32-74
Реактив Грисса-Илосвая	ТУ 6-09-3569-86 [7]
Стандартный образец состава раствора нитрит-ионов	ГСО 7792-2000

Примечание: Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками и оборудования с техническими характеристиками не хуже, а также материалов и реактивов по качеству не ниже вышеуказанных.

Все употребляемые растворы и дистиллированная вода должны быть проверены на отсутствие в них нитрит-иона.

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений концентрации двуокиси азота соблюдаются следующие требования:

К работе допускаются лица, сдавшие 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 12.1.019.

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 двуокисью азота 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 находится:

- противогаз;
- средства тушения (песок, асбестовое одеяло совок, огнетушитель любой марки);
- средства дегазации: силикагель, 10 % раствор хлорного железа или хлорная известь.

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

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

При случайных проливах засыпают песком и 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 растворов вещества на кожу, его сразу обильно смывают водой, затем моют водой с мылом. При попадании в глаза следует немедленно сильно промыть водой, затем 0,5% раствором борной кислоты и отправить пострадавшего в медпункт.

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

Все работы по дегазации проводят в противогазе и резиновых перчатках.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛИЦ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ

К выполнению измерений и обработке их результатов могут быть допущены лица, имеющие квалификацию не ниже лаборанта-химика 5-го разряда, ознакомленного с действующими правилами безопасности.

8 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдаются следующие условия:

Температура окружающего воздуха, ^{0}C	+ 10^0...+35^0;
Атмосферное давление, мм рт. ст.,	630 – 800;
Относительная влажность воздуха, %	65±15;
Напряжение в сети, вольт	220 ± 22.
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 Подготовка пробоотборного устройства ПУ-4Э к работе

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

9.3 Приготовление растворов

9.3.1 Приготовление основного аттестованного раствора нитрит-иона

Основной стандартный раствор с концентрацией 100 мкг/см^3 нитрит-иона готовят растворением ГСО в 8%-ном растворе йодида калия. Раствор устойчив 1 месяц.

9.3.2 Приготовление рабочего аттестованного раствора нитрит-иона

Соответствующим разбавлением основного аттестованного раствора 8% раствором йодида калия до 10 мкг/см^3 готовят рабочий аттестованный раствор.

Расчет характеристики погрешности аттестованного значения массовой концентрации нитрит-иона производится по процедуре приготовления (в соответствии с РМГ 60) [9] и формулам, представленным в Приложении.

9.3.3 Приготовление 8 % раствора йодида калия

8% раствор йодида калия готовят растворением 8 г йодида калия в 92 см^3 дистиллированной воды.

9.3.4 Приготовление 2 % раствора реактива Грисса-Илосвая

К 2 г сухого реактива Грисса-Илосвая приливают 98 см^3 дистиллированной воды. Раствор готовят непосредственно перед употреблением.

9.3.5 Приготовление 0,01 н раствора натрия сернистокислого

0,03 г сульфита натрия растворяют в 50 см^3 дистиллированной воды. Раствор готовится непосредственно перед употреблением.

10 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТ 12.1.005.

Для отбора разовой пробы исследуемый воздух аспирируют со скоростью 0,1 дм^3/мин в поглотительный прибор «кипящего слоя» (см. рис.), содержащий 10 см^3 раствора йодистого калия. Для определения 0,5 ПДК достаточно отобрать 1,0 дм^3.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Построение градуировочного графика

Градуировочный график, выражающий зависимость оптической плотности растворов нитрит-иона от его массовой концентрации, строят по семи градуировочным растворам. Для построения градуировочного графика в ряд пробирок с притертыми пробками вносят аликвоты аттестованного рабочего раствора и других реактивов, (кроме раствора сульфита натрия), в количествах, указанных в таблице 3, тщательно перемешивают.

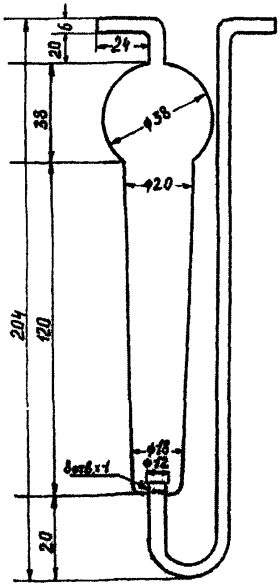

Рис. Поглотительный прибор «кипящего слоя»

Через 15 минут добавляют по 0,5 см^3 раствор сульфита натрия, взбалтывают и измеряют оптическую плотность на фотометре КФК-3 при длине волны 540 нм на фоне нулевой пробы в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Таблица 3 - Алгоритм приготовления градуировочных растворов нитрит-иона для построения градуировочного графика

Состав градуировочных растворов	Номер градуировочного раствора							
	0	1	2	3	4	5	6	7
Рабочий аттестованный раствор с массовой концентрацией диоксида азота 10 мкг/см^3, см^3	0	0,03	0,05	0,07	0,1	0,2	0,3	0,5
Раствор йодида калия, 8 %, см^3	5,0	4,7	4,5	4,3	4,0	3,0	2,0	0
Реактив Грисса-Илосвая 2 %, см^3	по 1,0 во все пробирки							
Раствор сульфита натрия 0,01 н, см^3	по 0,5 во все пробирки							
Содержание вещества в пробе, мкг	0	0,3	0,5	0,7	1,0	2,0	3,0	5,0

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:

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

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:

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

- доверительный интервал:

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

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

- точность (относительная погрешность) измерений:

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

11.3 Проведение анализа

Содержимое поглотительного прибора переливают в пробирки, на анализ отбирают 5 см^3 исследуемого раствора и прибавляют при взбалтывании по 1см^3 реактива Грисса-Илосвая. Через 15 минут после внесения реактива, непосредственно перед фотометрированием, в пробирки вносят по 0,5 см^3 раствора сульфита натрия, содержимое пробирок перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотометре КФК-3 при длине волны 540 нм на фоне нулевой пробы в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Количественное измерение содержания диоксида азота в мкг проводят по предварительно построенному градуированному графику.

12 ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию диоксида азота в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{m \cdot Vp}{Va \cdot Vo}, \quad \text{мг/м}^3, \qquad (6)$$

где: V_p- общий объем раствора пробы, см^3;

m - массовая концентрация диоксида азота, найденная по градуировочному графику в объеме раствора, взятого на анализ, мкг;

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

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

Приведение объема воздуха к стандартным условиям (температура 20° С и давление 760мм рт. ст.) проводят по формуле:

$$V_0 = G \frac{P}{273 + T} ut, \ дм^3. \qquad (7)$$

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

T- температура воздуха в месте отбора пробы, ^{0}С;

t - длительность отбора пробы, мин;

G - коэффициент пересчета, равный 0,383 (для воздуха рабочей зоны);

u - расход воздуха при отборе пробы, $дм^3$/мин.

Результат измерения X в документах, выдаваемых лабораторией, может быть представлен в виде:

$X \pm \Delta$, $P = 0,95$, где $\Delta = 0,01 * \delta * X$ (X - массовая концентрация нитрит-иона).

Значения δ приведены в таблице 1.

Допустимо результат измерения представлять в виде $X \pm \Delta_л$, $P=0,95$,

при условии $\Delta_л < \Delta$,

где: X - результат измерения, полученный в соответствии с погрешностью методики;

$\Delta_л$ - 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 установить на основе выражения $\Delta_л = 0,84 \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля результатов измерений.

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 таблице 4. 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 пределов повторяемости и внутрилабораторной прецизионности при доверительной вероятности P=0,95 (для аналитической стадии)

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости (для n=3, P=0.95), r_a, %	Предел внутрилабораторной прецизионности (для m=2, P=0,95), $R_{л.а}$, %
от 0,6 до 17,0 вкл	11	22

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 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:

$$K_к = X - C, \quad (8)$$

где: X – результат контрольного измерения массовой концентрации диоксида азота в образце для контроля;

С – аттестованное значение массовой концентрации диоксида азота в образце для контроля.

В качестве образца для контроля используют аттестованный раствор диоксида азота.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta^1.$$

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

Значение δ приведены в таблице 1;

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

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (10)$$

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

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

15 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 КФК-3

[5] ТУ 4215-000-11696625 Устройство ПУ-4Э

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

[7] ТУ 6-09-3569-86 Реактив Грисса-Илосвая

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

ПРИЛОЖЕНИЕ

РАСЧЕТ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АТТЕСТОВАННЫХ РАСТВОРОВ НИТРИТ-ИОНА

Расчет аттестованных значений массовых концентраций веществ и характеристик погрешности аттестованных значений производится в соответствии с РМГ 60 [8].

1 Расчет аттестованного значения основного раствора нитрит-иона

1.1 Расчет аттестованных значений

Основной раствор готовят, как описано в п.9.2.1.

Аттестованное значение массовой концентрации нитрит-иона в основном растворе рассчитывают по формуле:

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

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

μ - массовая концентрация основного вещества (нитрит-иона) в продукте, %. μ = 99,98 %; Значение μ беретея из сертификата (паспорта) на продукт;

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

Аттестованное значение массовой концентрации нитрит-иона в основном растворе составляет 1,00 мг/см^3.

1.2 Расчет характеристики погрешности

Характеристику погрешности аттестованного значения массовой концентрации нитрит-иона 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 нитрит-иона в основном растворе, мг/см^3;

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

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

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

m - масса навески нитрит-иона, взятой для приготовления основного раствора, мг; m = 100,0 мг;

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

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

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

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

2 Расчет аттестованного значения и характеристики погрешности аттестованного значения массовой концентрации нитрит-иона в рабочем растворе

2.1 Расчет аттестованного значения рабочего раствора нитрит-иона

Рабочий раствор готовят, как описано в п.9.2.2.

Аттестованное значение массовой концентрации нитрит-иона в рабочем растворе рассчитывают по формуле:

$$a_3 = a \cdot \frac{V_2}{V_3} \text{ мг/см}^3,$$

где: а- аттестованное значение массовой концентрации нитрит-иона 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 нитрит-иона 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 нитрит-иона 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 нитрит-иона 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 нитрит-иона 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

№ 222.0163/01.00258/2012

Методика измерений массовой концентрации диоксида азота в воздухе рабочей зоны
наименование методики, включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
фотометрическим методом,
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений

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 диоксида азота в воздухе рабочей зоны

фотометрическим методом", год утверждения 2012, на 21 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: uniim@uniim.ru

ЭС НТИ "Техэкспорт"

МЕТРОН

**Приложение к свидетельству № 222.0163/01.00258/2012
об аттестации методики измерений массовой концентрации диоксида азота в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом**

1 Диапазон измерений, значения показателя точности и характеристик погрешности стадии пробоотбора и аналитической стадии методики

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Характеристика погрешности стадии пробоотбора, ±δ п, %	Характеристика погрешности аналитической стадии, ±δа, %
от 0,6 до 17,0 вкл.	20	6	19

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и внутрилабораторной прецизионности при вероятности P=0,95 (для аналитической стадии)

Диапазон измерений, мг/ м^3	Предел повторяемости (для n = 3, P=0,95), $r_д$, %	Предел внутрилабораторной прецизионности (для m = 2, P=0,95), R л,а, %
от 0,6 до 17 вкл.	11	22

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры выполнения аналитической стадии методики;
- контроль стабильности результатов измерений при реализации аналитической стадии методики (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры аналитической стадии приведены в документе на методику измерений.

Контроль стабильности результатов измерений при реализации аналитической стадии методики регламентирован 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 г.

gost.e-ecolog.ru