Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методика выполнения измерений массовой концентрации тетраметилтетразена в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

Методические указания по методам контроля
МУК 4.1.0065 - 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 (Иваницкая Л.И., Сенкевич Г.Я, Смирнова С.В.)

2 Методика аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 и ГОСТ РИСО 5725-2002 Федеральным государственным унитарным предприятием Уральский научно-исследовательский институт метрологии (ФГУП «УНИИМ») Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии и выдано Свидетельство об аттестации № 222.0161/01.00258/2012

3 Рекомендованы к утверждению подкомиссией по специальному нормированию Федерального медико-биологического агентства (протокол от 01 февраля 2013 г. № 01)

4 Утверждены и введены в действие заместителем руководителя ФМБА России, Главным государственным санитарным врачом по обслуживаемым организациям и обслуживаемым территориям «08» февраля 2013 г

5 Введены взамен МУК 4.1.016-07 «Методические указания по измерению массовой концентрации тетраметилтетразена в воздухе рабочей зоны фотоколориметрическим методом»

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

"О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения"

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

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

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

Стр.

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 тетраметилтетразена 7
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 ПРОВЕДЕНИЯ 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 13
11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ 13
11.1 Построение градуировочного графика 13
11.2 Контроль стабильности градуировочного графика 14
11.3 Проведение анализа 15
12 ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 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 тетраметилтетразена 19

МУК 4.1.005 -13

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель руководителя Федерального
медико-биологического агентства
Главный государственный санитарный врач
[illegible]аемым организациям и
[illegible]м территориям



_____ В. В. Романов

[illegible] 2013 г.

[illegible]ия: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ.

Методика измерений массовой концентрации тетраметилтетразена в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

Методические указания по методам контроля
МУК 4.1.0 05 -13

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1 Методические указания устанавливают фотометрическую методику измерений массовой концентрации тетраметилтетразена в разовых пробах воздуха рабочей зоны в диапазоне концентраций (1,0 – 20,0) мг/м^3.

1.2 Методика предназначена для применения в лабораториях научно-исследовательских организаций и центров гигиены и эпидемиологии ФМБА России, осуществляющих оценку содержания тетраметилтетразена 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 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 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 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4204-77 Серная кислота. Технические условия

ГОСТ 5556-81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

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

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

ГОСТ 6702-79 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 15150-69 Машины, приборы и другие технические изделия

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

ГОСТ 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

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

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

Примечание – При пользовании настоящей методикой целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящей методикой следует руководствоваться заменяющим (изменённым) документом. Если ссылочный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ТЕРМИНЫ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем документе применяют следующие термины с соответствующими им определениями:

3.1 аттестация методик (методов) измерений: Исследование и подтверждение соответствия методик (методов) измерений установленным метрологическим требованиям к измерениям /Федеральный закон от 26 июня 2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»/

3.2 методика (метод) измерений: Совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными

показателями точности / Федеральный закон от 26 июня 2008 № 102 - ФЗ «Об обеспечении единства измерений»/

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

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

3.5 методические указания по методам контроля (МУК): Документ, содержащий обязательные для исполнения требования к методам контроля и методикам качественного и количественного определения химических, биологических и физических факторов среды обитания человека, оказывающих или которые могут оказать опасное и вредное влияние на здоровье населения /Р 1.1.002, Р 1.1.003/ [1,2].

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

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

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

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

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

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

4 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

4.1 Физико-химические и токсические свойства тетраметилтетразена

Тетраметилтетразен

Химическое название по IUPAC –4,4,4,4 – тетраметил - 2- тетразен

Брутто формула	$C_4H_{12}N_4$
Молекулярная масса	116,17
Плотность, г/см^3	0,91
Температура кипения ^{0}C	70

Тетраметилтетразен - маслянистая жидкость светло-желтого цвета с резким ароматическим запахом, ограниченно растворим в воде, хорошо растворим во многих органических растворителях и кислотах. При нагревании до температуры кипения тетраметилтетразен разлагается со взрывом. Нестабилен в кислых средах, особенно при повышенной температуре. Первичными продуктами реакции являются диметиламин, азот и не идентифицированные соединения, которые, гидролизуясь, выделяют метиламин и формальдегид.

В свободном виде в природе не встречается. Его присутствие указывает на то, что имело место загрязнение окружающей среды 1,1-диметилгидразином.

Тетраметилтетразен относится к 3 классу опасности при ингаляционном поступлении в организм. Характерными признаками острого отравления являются раздражение слизистых верхних дыхательных путей. Расстройство сердечно-сосудистой и угнетение действия нервной системы. При хроническом воздействии отмечались функциональные изменения со стороны нервной системы, печени, снижение иммунитета. При контакте с кожей обладает местно-раздражающим действием, способностью проникать через неповреждённую кожу.

Порог обонятельного ощущения для человека – 0,007 мг/м^3, концентрации 0,2 - 0,3 мг/м^3 вызывают раздражение верхних дыхательных путей.

4.2 Метод измерений

Метод определения основан на образовании окрашенного комплекса тетраметилтетразена с ангидро-бис-индандионом - 1,3 (биндоном) и измерении его оптической плотности при длине волны 490 нм на фотометре КФК-3 в кювете с толщиной рабочего слоя 10 мм.

4.3 Требования к показателям точности измерений

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

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

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности методики при доверительной вероятности P=0.95), ±δc, %	Показатель точности (границы относительной погрешности методики при доверительной вероятности P=0.95), ± δ, %
от 1,0 до 20,0	8	12	25

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	кубический сантиметр	
4-2-1		±0,01
4-2-2		±0,02
6-2-10		±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

Поглотительные приборы Рыхтера	ТУ 25-11-1136-75 [6]
Баня водяная	ТУ 64-12850-80 [7]
Штативы для пробирок	ТУ 64-1707-61 [8]
Стакан лабораторный термостойкий вместимостью 500,1000 $см^3$	ГОСТ 25336-82
Пробирки с притертыми пробками, типа ПРМ	ГОСТ 25336-82
Дистиллятор ДЭ-40	ТУ9452-002-22213860-00 ДЭ-00 [9]
Линейка чертежная	ГОСТ 17435-72

5.3 Реактивы

Тетраметилтетразен, синтезированный в лабораторных условиях, массовая доля основного вещества 99,7% при 97 мм. рт. ст., погрешность 0,3 %

Уксусный ангидрид, ч.д.а	ГОСТ 5815-77
Толуол, ч	ГОСТ 5789-78
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Ангидро-бис-индандион-1,3 (биндон), ч.д.а	ТУ 6-09 10-1312-78 [10]
Кислота серная ОСЧ 11-5	ГОСТ 14262-78

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

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

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

К работе допускаются лица, 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 12.019.

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 тетраметилтетразеном проводят в вытяжном шкафу при включённой вентиляции в спецодежде: халат, защитные очки, резиновые перчатки.

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

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

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

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

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛИЦ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ

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

8 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдаются следующие условия:

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

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Подготовка фотометра к работе

Подготовка фотометра фотоэлектрического КФК-3 к работе и выход на режим осуществляется в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

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.

9.1 Приготовление растворов

9.1.1 Приготовление исходного аттестованного раствора тетраметилтетразена

В мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 50 $см^3$ вносят 15-20 $см^3$ толуола, взвешивают, затем прибавляют в колбу 2-3 капли тетраметилтетразена и снова взвешивают. Доводят объем раствора до метки толуолом, перемешивают и по разности весов между первым и вторым взвешиванием рассчитывают массу навески тетраметилтетразена.

Аттестованное значение массовой концентрации тетраметилтетразена рассчитывают по формуле:

$$a_0 = \frac{\mu \cdot m}{100\% \cdot V}, \text{ мг/см}^3,$$

где: μ- массовая доля тетраметилтетразена в продукте, % (значение μ приводится в сертификате на продукт);

m – масса навески тетраметилтетразена, взятая для приготовления основного раствора, мг;

V – объём приготовленного исходного стандартного раствора, $см^3$. V=50 $см^3$

Исходный стандартный раствор устойчив в течение двух недель.

9.1.2 Приготовление основного аттестованного раствора тетраметилтетразена

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

Пипеткой отбирают рассчитанное количество $см^3$ исходного аттестованного раствора тетраметилтетразена и помещают в мерную колбу. Объем раствора доводят до метки толуолом и тщательно перемешивают.

Аттестованное значение массовой концентрации тетраметилтетразена в растворе рассчитывают по формуле:

$$a_1 = a_0 V_1 / V_2 \quad мкг/см^3,$$

где: V_1 – объем исходного стандартного раствора, взятый для приготовления, $см^3$;

V_2 – объем приготовленного основного стандартного раствора, $см^3$.

Основной стандартный раствор устойчив в течение двух недель.

9.1.3 Приготовление рабочего аттестованного раствора тетраметилтетразена

10 $см^3$ основного аттестованного раствора разбавляют до 100 $см^3$ в мерной колбе толуолом, 1 $см^3$ рабочего аттестованного раствора содержит 10 мкг. Рабочий аттестованный раствор готовится перед употреблением и устойчив в течение рабочего дня.

Расчет характеристики погрешности аттестованного значения массовой концентрации тетраметилтетразена производится по процедуре приготовления (в соответствии с РМГ 60-2003) и формулам, представленным в Приложении.

9.1.4 Приготовление раствора ангидро-бис-индандиона -1,3 (биндон)

В мерную колбу, вместимостью 100 $см^3$, вносят 0,03 г биндона, приливают примерно 90 $см^3$ уксусного ангидрида и нагревают колбу на водяной бане при температуре 45-50°С до полного растворения навески. Охлаждают до комнатной температуры, добавляют уксусный ангидрид до метки и содержимое перемешивают. Приготовленный раствор выдерживают 24 часа. Раствор пригоден к работе в течение 15 дней. Хранят его при комнатной температуре в темном месте.

10 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб проводят согласно ГОСТ 12.1.005.

Для отбора разовой пробы воздух аспирируют со скоростью 1 $дм^3$/мин в поглотительный прибор Рыхтера, заполненный 2 $см^3$ толуола. Одновременно составляют сопроводительный документ (акт отбора проб), где указывают цель анализа, место и дату отбора, должность и фамилию отобравшего пробу. Химический анализ желательно проводить в день отбора. При невозможности анализа в день отбора, отобранные пробы герметично закрывают и хранят в прохладном месте.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Построение градуировочного графика

Градуировочный график, выражающий зависимость оптической плотности растворов тетраметилтетразена от его концентрации, строят по восьми градуировочным растворам. Для построения градуировочного графика в ряд пробирок с притертыми пробками вносят аликвоты аттестованного рабочего раствора, толуола и биндона в количествах, указанных в таблице 3.

Измеряют оптическую плотность (Дпр) на фотометре КФК-3 при длине волны 490 нм относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной поглощающего слоя 10мм. Для градуировочных растворов вычисляют значения ΔДпр (ΔДпр = Дпр - Дх), где Дх - оптическая плотность раствора сравнения.

Таблица 3-Алгоритм приготовления градуировочных растворов тетраметилтетразена для построения градуировочного графика

Состав градуировочных растворов	Номер градуировочного раствора							
	0	1	2	3	4	5	6	7
Рабочий аттестованный раствор с массовой концентрацией тетраметилтетразена, 10 мкг/см^3, см^3	0	0,5	1,0	-	-	-	-	-
Основной аттестованный раствор с массовой концентрацией тетраметилтетразена, 100 мкг/см^3, см^3	-	-	-	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Толуол, см^3	2,0	1,5	1,0	1,8	1,6	1,4	1,2	1,0
Раствор биндона, см^3	По 4,0 во все пробы							
Содержание тетраметилтетразена в пробе, мкг	0	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0	80,0	100

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

Градуировочный график строят, откладывая по оси абсцисс концентрации тетраметилтетразена, а по оси ординат – оптические плотности растворов.

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:

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

где: n - число измерений;

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

- среднеквадратическое отклонение результата измерения:

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

- доверительный интервал:

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

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

- точность (относительная погрешность) измерений:

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

При замене реактивов и средств измерения градуировочный график строят заново.

11.3 Проведение анализа

В поглотительный прибор с отобранной пробой вносят 4,0 см^3 раствора биндона в уксусном ангидриде, выдерживают при комнатной температуре в течение 15 минут и измеряют оптическую плотность на фотометре КФК-3 при длине волны 490 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм относительно дистиллированной воды. Концентрацию тетраметилтетразена находят по градуировочному графику.

12 ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию тетраметилтетразена в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{m \cdot V_p}{V_a \cdot V_0} \text{ мг/м}^3, \quad (6)$$

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

V_p –общий объем раствора пробы, см^3;

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

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

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

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

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

u – расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин;

t – длительность отбора пробы, мин;

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

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

результат анализа X мг/м^3, характеристика погрешности δ %, P= 0,95 или

$$X \pm \Delta \text{ мг/м}^3, P = 0{,}95, \text{ где } \Delta = \delta \cdot X / 100 \text{ мг/м}^3. \quad (8)$$

Значения δ приведены в таблице 1.

13 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. 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 - Значения предела повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/ м^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в условиях повторяемости), r, %
от 1,0 до 20,0 вкл.	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 пробы);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной пробы $K_к$ с нормативом контроля К.

Результат контрольной пробы $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = X - C, \text{ где:} \quad (8)$$

X – результат контрольного измерения массовой концентрации тетраметилтетразена в образце для контроля;

C – аттестованное значение содержания тетраметилтетразена для контроля.

В качестве образца для контроля используют аттестованный раствор тетраметилтетразена, известное количество которого вносят в поглотитель и далее проводят через весь ход анализа.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta, \text{ где:} \quad (9)$$

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot C, \text{ где:}$$

C – величина добавки массовой концентрации тетраметилтетразена,

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \leq K \quad (10)$$

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

БИБЛИОГРАФИЯ.

[1] Р 1.1.002-96 Государственная система санитарно- эпидемиологического нормирования. Руководство. Классификация нормативных и методических документов системы государственного санитарно-эпидемиологического нормирования

[2] Р 1.1.003-96 Государственная система санитарно- эпидемиологического нормирования. Руководство. Общие требования к построению, изложению и оформлению нормативных и методических документов системы государственного санитарно-эпидемиологического нормирования

[3] Вредные химические вещества в ракетно-космической отрасли. Справочник. Под общей редакцией проф., д.м.н. В.В. Уйба. Москва, 2011г.

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

[5] ТУ 4215-000-11696625-95 Устройство ПУ-4Э (для отбора проб воздуха)

[6] ТУ 25-11-1136-75 Поглотительные приборы Рыхтера

[7] ТУ 64-12850-80 Баня водяная

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

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

[10] ТУ 6-09 10-1312-78 Ангидро-бис-индандион-1,3 (биндон), ч.д.а

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

ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов тетраметилтетразена

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

1 Расчет аттестованного значения и характеристика погрешности аттестованного значения массовой концентрации тетраметилтетразена в исходном растворе

1.1 Расчет аттестованного значения

Исходный раствор готовят, как описано в п. 9.1.

Расчет аттестованного значения массовой концентрации тетраметилтетразена в исходном растворе производят по формуле:

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

где: a - аттестованное значение массовой концентрации тетраметилтетразена в исходном растворе, измеренное в весовых единицах на см^3, (мг/см^3);

μ - массовая доля тетраметилтетразена в продукте, %. Значение μ берется из сертификата (паспорта) на продукт;

m - масса навески тетраметилтетразена, в весовых единицах (мг, мкг). Значение массы рассчитывается как разность $(P_2-P_1)= m$;

V - объем приготовленного исходного раствора, см^3.

1.2 Расчет характеристики погрешности

Характеристика погрешности рассчитывается по процедуре приготовления исходного раствора с учетом погрешности установления массовой доли основного вещества (тетраметилтетразена) в продукте, погрешности взвешивания и предела допускаемой погрешности вместимости колбы.

Расчет производят по формуле:

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

где: Δa - характеристика погрешности аттестованного значения массовой концентрации тетраметилтетразена в исходном растворе, мг/см^3;

Δμ - характеристика погрешности установления массовой доли тетраметилтетразена

в продукте, %; Δμ=(100-μ)%;

ΔP_1 - характеристика погрешности взвешивания колбы без тетраметилтетразена (предел допускаемой погрешности взвешивания), г; мг;

ΔP_2 - характеристика погрешности взвешивания колбы с тетраметилтетразеном (предел допускаемой погрешности взвешивания), г; мг;

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

P_1 - вес мерной колбы с дистиллированной водой, г; мг;

P_2 - вес мерной колбы с дистиллированной водой и тетраметилтетразеном, г; мг;

V - объем приготовленного исходного раствора, см^3.

2 Расчет аттестованного значения и характеристики погрешности аттестованного значения массовой концентрации тетраметилтетразена в основном растворе

2.1 Расчет аттестованного значения

Основной раствор готовят, как показано в п.9. 2.

Расчет аттестованного значения массовой концентрации тетраметилтетразена в основном растворе (a_o) производят по формуле:

$$a_o = \frac{a \cdot V_1}{V_2}, \text{ мг/см}^3;$$

где: a - аттестованное значение массовой концентрации тетраметилтетразена в исходном растворе, мг/см^3;

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

V_2 - объем приготовленного основного раствора, см^3.

2.2 Расчет характеристики погрешности

Расчет характеристики погрешности производится по процедуре приготовления основных растворов с учетом погрешности аттестованного значения концентрации тетраметилтетразена в исходном растворе, пределов допускаемой погрешности объема пипетки и вместимости колбы.

Расчет производят по формуле:

$$\Delta a_o = a \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2}, \text{ мг/см}^3,$$

где: a_o - аттестованное значение массовой концентрации тетраметилтетразена в основном растворе, мг/см^3;

a - аттестованное значение массовой концентрации тетраметилтетразена в исходном растворе, мг/см^3;

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

V_2 - объем приготовленного основного раствора, см^3;

Δa_o - характеристика погрешности установления массовой концентрации тетраметилтетразена в основном растворе, мг/см^3;

Δa - характеристика погрешности массовой концентрации тетраметилтетразена в исходном растворе, мг/см^3;

ΔV_1 - характеристика погрешности установления объема V_1 (предел допускаемой погрешности объема пипетки), см^1;

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

3 Расчет аттестованного значения и характеристики погрешности аттестованного значения массовой концентрации тетраметилтетразена в рабочем растворе

3.1 Расчет аттестованного значения

Рабочий аттестованный раствор готовят, как показано в п.9.2.

Расчет аттестованного значения массовой концентрации тетраметилтетразена в рабочем растворе (a_p) производят по формуле:

$$a_p = \frac{a_o \cdot V_2}{V_3}, \text{ мг/см}^3;$$

где: a_o - аттестованное значение массовой концентрации тетраметилтетразена в основном растворе, мг/см^3;

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

V_3 - объем приготовленного рабочего раствора, см^3.

3.2 Расчет характеристики погрешности

Расчет характеристики погрешности производится по процедуре приготовления рабочих растворов с учетом погрешности аттестованного значения концентрации тетраметилтетразена в основном растворе, пределов допускаемой погрешности объема пипетки и вместимости колбы.

Расчет производят по формуле:

$$\Delta a_p = a_o \sqrt{\left(\frac{\Delta a_o}{a_o}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_3}{V_3}\right)^2}, \text{ мг/см}^3,$$

где: a_p - аттестованное значение массовой концентрации тетраметилтетразена в рабочем растворе, мг/см^3;

a_o - аттестованное значение массовой концентрации тетраметилтетразена в основном растворе, мг/см^3;

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

V_3 - объем приготовленного рабочего раствора, см^3;

Δa_o - характеристика погрешности установления массовой концентрации тетраметилтетразена в основном растворе, мг/см^3;

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

ΔV_3 - характеристика погрешности установления объема V_3 (предел допускаемой погрешности вместимости колбы), см^3.

Во всех случаях аттестованные значения массовых концентраций веществ в растворах и характеристики погрешности аттестованных значений должны выражаться в одной и той же размерности и иметь одинаковое количество знаков после запятой.

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

№ 222.0161/01.00258/2012

Методика измерений массовой концентрации тетраметилтетразена в воздухе
наименование методики, включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
рабочей зоны 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 тетраметилтетразена в воздухе рабочей
зоны фотометрическим методом", год утверждения 2012, на 23 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

ЭТРОН

**Приложение к свидетельству № 222.0/0161.00258/2012
об аттестации методики измерений массовой концентрации
тетраметилтетразена в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом**

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности и повторяемости

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ r,%	Показатель правильности (граница относительной систематической погрешности методики при доверительной вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности методики при доверительной вероятности P=0.95), ±δ, %
от 1.0 до 20.0 вкл.	8	12	25

2 Значения предела повторяемости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в условиях повторяемости), r, %
от 1.0 до 20.0 вкл.	22

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности);

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

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

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

Дата выдачи: 17.07.2012 г.

gost.e-ecolog.ru