Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. Методы контроля. Химические факторы

Методика измерений массовой концентрации эпихлоргидрина в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

Методические указания по методам контроля
МУК 4.1. 058 - 10

Федеральное медико-биологическое агентство

Москва 2010

gost.e-ecolog.ru

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 Разработаны Федеральным государственным учреждением «Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна» Федерального медико-биологического агентства (Смирнова С.В., Иваницкая Л.И.).

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 № 224.0166/01.00258/2010

3 Рекомендованы к утверждению подкомиссией по специальному нормированию Федерального медико-биологического агентства (протокол от 30.12.2010 г, № 16/2010)

4 Утверждены и введены в действие заместителем руководителя ФМБА России, Главным государственным санитарным врачом по обслуживаемым организациям и обслуживаемым территориям « 30 » декабря 2010 г

5 Введены взамен МУК 4.1.018-04

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

	Стр.
1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ	4
2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	5
3 ТЕРМИНЫ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
4 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ	
4.1 Физико-химические свойства эпихлоргидрина	7
4.2 Метод измерений	7
4.3 Требования к показателям точности измерений	7
5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ	8
5.1 Средства измерений	8
5.2 Вспомогательные устройства и материалы	8
5.3 Реактивы	9
6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	9
7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛИЦ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ	10
8 ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ	10
9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ	10
9.1 Подготовка фотометра к работе	10
9.2 Приготовление растворов	10
9.2.1 Приготовление основного аттестованного раствора эпихлоргидрина с массовой концентрацией 20 мкг/см^3	10
9.2.2 Приготовление рабочего аттестованного раствора эпихлоргидрина	11
9.2.3 Приготовление 10% раствора серной кислоты (по объему)	11
9.2.4 Приготовление 40% раствора серной кислоты (по объему)	11
9.2.5 Приготовление 50% раствора натрия сернистокислого безводного	11
9.2 6 Приготовление 1,5% раствора калия иоднокислого мета	11
9.2.7 Приготовление 0,12% раствора хромотроповой кислоты	12
10 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ	12
11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ	12
11.1 Построение градуировочного графика	12
11.2 Контроль стабильности градуировочного графика	13
11.3 Проведение анализа	14
12 ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ	14
13 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ	15
14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ	16
БИБЛИОГРАФИЯ	17
ПРИЛОЖЕНИЕ: Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов эпихлоргидрина	18

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель руководителя ФМБА России,
Главный государственный санитарный врач
по обслуживаемым организациям и
обслуживаемым территориям



_____ В.В.Романов

"20" апреля 2010 г.

4.1. Методы контроля. Химические факторы

Методика измерений массовой концентрации эпихлоргидрина в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

Методические указания по методам контроля МУК 4.1. 058 - 10

Дата введения – с момента утверждения

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1 Методические указания устанавливают фотометрическую методику измерений массовой концентрации эпихлоргидрина в разовых пробах воздуха рабочей зоны в диапазоне концентраций (0,5 – 10,0) 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 эпихлоргидрина в пробах воздуха рабочей зоны, а также может быть использована в производственных лабораториях предприятий, специализирующихся на проведении аналогичных исследований.

---

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем документе использованы ссылки на следующие документы:

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

ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»» (зарегистрированы Минюстом России Рег.№4568 от19 мая 2003г.)

ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» (зарегистрированы Минюстом России 19.05.03г. Рег.№4550)

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 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 12.1.019-79 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 195-66 Натрий сернистокислый безводный, ч.д.а.

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

ГОСТ 4204-77 Серная кислота ч.д.а.

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

ГОСТ 6702-79 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 17435-72 Линейка чертежная. Технические условия

ГОСТ 1419-83 Плитка электрическая

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, установленная характеристика точности любого результата измерений, полученного при соблюдении требований и правил данной методики 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, Р1.1.003 /[1,2].

4 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

4.1 Физико-химические свойства эпихлоргидрина [3,4]

Эпихлоргидрин (3-хлор-1,2-эпоксипропан).

Молекулярная масса 92,52

Температура плавления, ^{0}С 25,6

Температура кипения, ^{0}С 117

Плотность 1,18

Эпихлоргидрин – бесцветная прозрачная жидкость.

Применяется в производстве эпоксидных смол, глицерина, является вулканизирующим агентом этилен-пропиленовых каучуков и растворителем эфиров целлюлозы. Величина гигиенического норматива эпихлоргидрина в воздухе рабочей зоны 1 мг/м^3, 2 класс опасности (ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»)

4.2 Метод измерений

Определение основано на гидратации эпихлоргидрина, окислении иодной кислотой до формальдегида и взаимодействии последнего с хромотроповой кислотой с последующим колориметрированием образовавшегося окрашенного комплекса при длине волны 570 нм.

Предел обнаружения 1 мкг в анализируемом объеме раствора.

Определению мешают формальдегид, окись этилена, этиленгликоль, глицидол, глицерин и другие многоатомные спирты, содержащие гидроксильные группы у соседних атомов углерода.

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 показателей точности методики, стадии отбора аналитической пробы и аналитической стадии*/

Диапазон измерений мг/м^3	Показатель точности (границы относительной погрешности методики), ± δ,%	Показатель точности стадии отбора аналитической пробы ± δот,%	Показатель точности аналитической стадии ± δа,%
от 0,5 до 10,0 вкл.	25	10	23

*/ 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

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 марки КФК-3 ТУ 3-3.2164-89 [4]	оптическая плотность	3,0%
Весы лабораторные ВЛР-200 ГОСТ 24104-2001	миллиграмм	0,75
Пипетки мерные ГОСТ 29227-91		
4-2-1	кубический сантиметр	±0,01
4-2-5		±0,02
6-2-10		±0,05
Колбы мерные ГОСТ 1770-74		

2-50-2 2-100-2	кубический сантиметр	±0,12 ±0,2
Электрическое пробоотборное устройство ПУ-4Э ТУ 4215-000 11696625-95 [5]	кубический метр	5%

5.2 Вспомогательные устройства и материалы

Поглотительные приборы «кипящего слоя» ТУ 6-09-1426-76 [6]

Пробирки градуированные с пришлифованными пробками вместимостью 10 $см^3$, делениями 0,1 $см^3$ ГОСТ-1770-74Е

Стакан лабораторный термостойкий вместимостью 50,100 $см^3$ ГОСТ 25336-82

Дистиллятор ДЭ- 40 ТУ9452-002-22213860-00[7]

Баня водяная с электроподогр евом ТУ 64-12850-80 [8]

Плитка электрическая ГОСТ 1419-83

Штативы для пробирок ТУ 64-1707-61 [9]

5.3 Реактивы

Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72

Эпихлоргидрин МРТУ6-09-4225-67 [10]

Серная кислота ч.д.а. ГОСТ 4204-77

Натрий сернистокислый безводный, ч.д.а. ГОСТ 195-66.

Калий иоднокислый мета, ч.д.а. ТУ 6-09-02-364-99[11]

Хромотроповая кислота или ее динатриевая соль, ч.д.а. ТУ 6-09-05-1371-88[12]

Примечание: Допускается применение иных средств измерения, вспомогательного оборудования, реактивов и материалов, обеспечивающих показатели точности, установленные данной МВИ.

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

Работы при подготовке и проведении 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-взрывобезопасности, установленные в ГОСТ 12.1.010 и ГОСТ 12.1.004.

Все работы с эпихлоргидрином проводят в вытяжном шкафу, при включенной вентиляции в спецодежде: халат, защитные очки, резиновые перчатки.

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

Около работающего должны находиться средства тушения пожара: песок, асбестовое одеяло, совок, углекислотный огнетушитель. Поблизости должны быть противогаз и средства дегазации.

При работе и хранении запрещается размещать ёмкости с продуктом рядом с легкоокисляющимися веществами, концентрированными кислотами и органическими соединениями.

На рабочем месте продукт хранить в вытяжном шкафу в опечатанном ящике, сейфе. Норма хранения на рабочем месте не более 10см^3.

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

При проливах эпихлоргидрина продукт собирают в отдельную посуду для отходов, а загрязненное место промывают большим количеством воды.

Отработанные растворы сливают в специальную емкость, разбавляют до величины гигиенического норматива (ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования») - 0,0001 мг/л и сливают в канализацию.

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

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛИЦ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ

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

8 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

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.

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 по эксплуатации.

9.2 Приготовление растворов

9.2.1 Приготовление основного аттестованного раствора эпихлоргидрина

К навеске (m_1) 40% раствора серной кислоты в мерной колбе на 100 см^3 добавляют 2-3 капли эпихлоргидрина, взвешивают колбу вторично (m_2). Объем раствора доводят до метки 40% раствором серной кислоты, перемешивают. По разности весов между вторым и первым взвешиванием рассчитывают массу навески эпихлоргидрина (m). Срок хранения – месяц.

Аттестованное значение массовой концентрации эпихлоргидрина рассчитывают по формуле:

$$a_0 = \frac{\mu \cdot m}{100\% \cdot V}, \text{ мг/см}^3, \qquad (1)$$

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

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

V – объем приготовленного основного раствора, см^3.

9.2.2 Приготовление рабочего аттестованного раствора с массовой концентрацией 20 мкг/см^3

Рассчитывают количество основного раствора, необходимое для приготовления 100 см^3 раствора с массовой концентрацией 20 мкг/см^3.

Пипеткой отбирают рассчитанное количество см^3 основного раствора и помещают в мерную колбу. Объем раствора доводят до метки 40% раствором серной кислоты и тщательно перемешивают. Раствор устойчив в течение месяца.

Расчет аттестованных значений и характеристик погрешности аттестованного значения массовых концентраций эпихлоргидрина, производимый по процедуре приготовления в соответствии с РМГ 60 [13], приведен в Приложении.

9.2.3 Приготовление 10% раствора серной кислоты (по объему)

В колбу вместимостью 100 см^3 наливают около 80 см^3 дистиллированной воды, медленно при перемешивании добавляют 10 см^3 концентрированной серной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой и вновь перемешивают. Раствор устойчив в течение года.

9.2.4 Приготовление 40% раствора серной кислоты (по объему)

В колбу вместимостью 100 $см^3$ наливают около 50 $см^3$ дистиллированной воды, медленно при перемешивании добавляют 40 $см^3$ концентрированной серной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой и вновь перемешивают. Раствор устойчив в течение года.

9.2.5 Приготовление 50% раствора натрия сернистокислого безводного

К 50г сульфита натрия приливают при нагревании 50 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор пригоден к употреблению в течение 2-3 суток.

9.2.6 Приготовление 1,5% раствора калия иоднокислого мета

1,5 г калия иоднокислого мета растворяют в 100 $см^3$ 10%-ного раствора серной кислоты. Растворение проводят при нагревании. Раствор сохраняется в течение 2-3 суток в темном месте.

9.2.7 Приготовление 0,12% раствора хромотроповой кислоты

150 мг хромотроповой кислоты растворяют в 5 $см^3$ 10%-ного раствора серной кислоты, затем приливают 125 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Раствор сохраняется в течение 2-3 суток.

10 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб воздуха производят согласно ГОСТ 12.1.005

Для отбора разовой пробы исследуемый воздух со скоростью 0,5 $дм^3$/мин протягивают через поглотительный прибор «кипящего слоя», содержащий 6 $см^3$ 40%-ного раствора серной кислоты. Для определения ½ величины гигиенического норматива необходимо отобрать 4 $дм^3$ воздуха.

Пробы хранятся в холодильнике в склянке с притертой пробкой в течение 1 суток.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений проводят следующие работы:

11.1 Построение градуировочного графика

Градуировочный график, выражающий зависимость оптической плотности растворов эпихлоргидрина от его содержания, строят по градуировочным растворам. Для построения градуировочного графика в ряд пробирок вносят аликвоты аттестованного раствора (таблица 3), доводят объем до 3 $см^3$ 40% -ным раствором серной кислоты. Затем

добавляют по 0,2 см^3 1,5% -ного раствора калия иоднокислого, перемешивают и оставляют на 30 мин при комнатной температуре. Далее для восстановления избытка иоднокислого калия в каждую пробирку добавляют по 3-4 капли сернистокислого натрия. Во все пробирки приливают по 1,5 см^3 раствора хромотроповой кислоты, осторожно перемешивают и погружают на 30 мин в кипящую водяную баню. После охлаждения при комнатной температуре в каждую пробирку вносят по 2 см^3 воды и перемешивают. Через 5 мин содержимое пробирок фотометрируют на фотометре КФК-3 при длине волны 570 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм относительно контрольной пробы, которую готовят аналогично пробам, как описано в табл. 3.

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

Состав градуировочных растворов	Номер градуировочного раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
Аттестованный раствор с концентрацией эпихлоргидрина 20 мкг/см^3, см^3	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Продолжение таблицы 3

Раствор 40%-ной серной кислоты, см^3	3,0	2,95	2,9	2,8	2,7	2,6	2,5
1,5 % раствор калия иоднокислого мета, см^3	по 0,2 во все пробирки						
Раствор натрия сернистокислого	по 3-4 капли во все пробирки						
Раствор хромотроповой кислоты, см^3	по 1,5 во все пробирки						
Дистиллированная вода, см^3	по 2,0 во все пробирки						
Содержание эпихлоргидрина в пробе, мкг	0	1	2	4	6	8	10

Каждую точку градуировочного графика находят как среднее арифметическое 10 параллельных определений. При замене реактивов и средств измерения градуировочный график строят заново. Стабильность градуировочного графика проверяется один раз в год, не менее чем по трем точкам.

11.2 Контроль стабильности градуировочного графика

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

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

$$X - C \le \Delta_{гр}, \qquad (2)$$

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

C - аттестованное значение содержания эпихлоргидрина 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 рассчитывают по соответствующим формулам:

- среднее арифметическое значение результатов измерений:

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

где: n - число измерений;

X_i - результат измерения содержания вещества в i-ой пробе градуировочного раствора, мкг.

- среднее квадратическое отклонение результата измерения:

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

- доверительный интервал:

$$\Delta\overline{X}_i = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t, \text{ мкг,} \qquad (5)$$

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

- точность (относительная погрешность) измерений:

$$\delta_{гр} = \frac{\Delta\overline{X_i}}{\overline{X_i}} \cdot 100\% \qquad \Delta_{гр} = 0{,}01\delta_{гр} \cdot C \qquad (6)$$

11.3 Проведение анализа

Пробу в количестве 3 $см^3$ из поглотительного прибора вносят в колориметрические пробирки. Затем добавляют по 0,2 $см^3$ 1,5% -ного раствора калия иоднокислого, перемешивают и оставляют на 30 мин. при комнатной температуре. Для восстановления избытка калия иоднокислого в каждую пробирку добавляют по 3-4 капли сернистокислого натрия. Во все пробирки приливают по 1,5 $см^3$ раствора хромотроповой кислоты, осторожно перемешивают и погружают на 30 мин в кипящую водяную баню. После охлаждения в каждую пробирку вносят по 2 $см^3$ воды и перемешивают. Через 5 мин

содержимое пробирок фотометрируют на фотометре КФК-3 при длине волны 570 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм относительно контрольной пробы, которую готовят аналогично пробам, как описано в табл.3.

Концентрацию эпихлоргидрина находят по градуировочному графику.

12 ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕРИЯ

Массовую концентрацию эпихлоргидрина в пробе рассчитывают по формуле:

$$X=\frac{m \cdot V_p}{V_a \cdot V_0}, \text{ мг/м}^3, \qquad (7)$$

где: m- масса эпихлоргидрина, 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) дм^3.

Объем отобранной пробы воздуха, приведенный к стандартным условиям; вычисляют по формуле;

$$V_0 = G\frac{P}{273+T}ut \text{ дм}^3, \qquad (8)$$

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

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

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

t – длительность отбора пробы, мин;

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

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

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

$X \pm \Delta$ мг/м^3, P = 0,95, где $\Delta = \delta \cdot X /100$ мг/м^3. Значения δ приведены в таблице 1.

13 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРИЗВОДИМОСТИ

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного результата может быть

использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости приведено в таблице 5.

Таблица-4 Диапазон измерений, значения показателей повторяемости и воспроизводимости (для аналитической стадии методики)

Диапазон измерений, мкг/пробе	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), δ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), δ_R%
от 1,0 до 10,0 вкл	9	11

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

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

Диапазон измерений, мкг/пробе	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), Р=0,95 R, %
от 1,0 до 10,0 вкл	31

14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
-контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости;
- среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля (для аналитической стадии методики)

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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = Х - С, \qquad (9)$$

где: Х – результат контрольного измерения массовой концентрации эпихлоргидрина в образце для контроля, мкг;

С – аттестованное значение содержания образца для контроля, мкг.

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

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$К = Δ, \qquad (10)$$

$$Δ = 0,01 * δа * С$$

где: значение δа приведено в таблице 1.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$К_к \leq К \qquad (11)$$

При невыполнении условия (11) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются 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

[4] ТУ 3-32164-89 Фотометр фотоэлектрический КФК-3

[5] ТУ 4215-000-11696625 -95 Электрическое пробоотборное устройство ПУ-4Э

[6] ТУ 6-09-1426-76 Поглотительные приборы «кипящего слоя»

[7] ТУ9452-002-22213860-00 ДЭ-40 Дистиллятор

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

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

[10] МРТУ 6-09-4225-67 Эпихлоргидрин

[11] ТУ 6-09-02-364-99 Калий иоднокислый мета,ч.д.а.

[12] ТУ 6-09-05-1371-88 Хромотроповая кислота

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

ПРИЛОЖЕНИЕ

РАСЧЕТ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АТТЕСТОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЭПИХЛОРГИДРИНА

1 Расчет аттестованного значения и характеристики погрешности аттестованного значения массовой концентрации эпихлоргидрина в основном растворе

1.1 Расчет аттестованного значения

Основной раствор готовят, как описано в п.9.2.1 (с.9).

Расчет аттестованного значения массовой концентрации эпихлоргидрина в основном растворе производят по формуле:

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

где: a - аттестованное значение массовой концентрации эпихлоргидрина в основном растворе, (мг/см^3);

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

m - масса навески эпихлоргидрина, в весовых единицах (мг). Значение массы рассчитывается как разность $(P_2\text{-}P_1)= m$;

V - объем приготовленного основного раствора, см^3.

1.2 Расчет характеристики погрешности

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

Расчет производят по формуле:

$$\Delta \grave{a} = \grave{a}\sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \text{Đ}_1}{\text{Đ}_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \text{Đ}_2}{\text{Đ}_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}\ , \text{мг/см}^3,$$

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

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

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

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

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

P_1 - вес мерной колбы с дистиллированной водой, мг;

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

V - объем приготовленного основного раствора, см^3.

2 Расчет аттестованного значения и характеристик погрешности аттестованного значения массовой концентрации эпихлоргидрина в рабочем растворе

2.1 Расчет аттестованного значения

Рабочий раствор готовят, как описано в п.9.2.2 (стр.9)

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

$$a_p = \frac{a \cdot V_1}{V_2}, \text{ мкг/см}^3,$$

где: a- аттестованное значение массовой концентрации вещества в основном растворе, мкг/см^3;

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

V_2 - объем приготовленного рабочего раствора, $см^3$.

2.2 Расчет характеристики погрешности

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

Расчет производят по формуле:

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

где: a_p - аттестованное значение массовой концентрации эпихлоргидрина в рабочем растворе, $мкг/см^3$;

a - аттестованное значение массовой концентрации эпихлоргидрина в основном растворе, $мг/см^3$;

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

V_2 - объем приготовленного рабочего раствора, $см^3$;

Δa_p - характеристика погрешности установления массовой концентрацииэпихлоргидрина в рабочем растворе, $мкг/см^3$;

Δa - характеристика погрешности массовой концентрации вещества в основном растворе, $мг/см^3$;

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

ΔV_2 - характеристика погрешности установления объема V_2 (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.

0248

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

№ 224.0166/01.00258/2010

Методика измерений массовой концентрации эпихлоргидрина
наименование методики (метода), включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
в воздухе рабочей зоны фотометрическим 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 концентрации эпихлоргидрина в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом»,
обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод),
год утверждения – 2010, на 20 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 № 224.0166/01.00258/2010
об аттестации методики измерений массовой концентрации эпихлоргидрина
в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

На 1 листе

1 Диапазон измерений, значения показателей точности методики, стадии отбора аналитической пробы и аналитической стадии */

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель точности **/ (границы относительной погрешности методики), ±δ, %	Показатель точности стадии отбора аналитической пробы, $\pm\delta_{оп}$,%	Показатель точности аналитической стадии $\pm\delta_а$,%
от 0.5 до 10.0 вкл.	25	10	23

2 Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и предела воспроизводимости (для аналитической стадии методики)

Диапазон измерений, мкг в пробе	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости ***/ (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, P=0.95), R, %
от 1 до 10 вкл.	9	11	31

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- контроль исполнителем 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).

Алгоритмы контроля исполнителем процедуры выполнения аналитической стадии приведены в документе на методику измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов измерений при реализации аналитической стадии методики регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

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

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

**/ соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата k=2.

gost.e-ecolog.ru

зателя воспроизводимости установлено на основе результатов межлабораторного эксперимент (L=5).