

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ.

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

Методические указания по методам контроля  
МУК 4.1.007-13

Издание официальное

**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 29.04.2013 2013 г, № 07 )

4 Утверждены и введены в действие заместителем руководителя ФМБА России, Главным государственным санитарным врачом по обслуживаемым организациям и обслуживаемым территориям «СР» Федерации 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.
<b>1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ</b> .....	4
<b>2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ</b> .....	5
<b>3 ТЕРМИНЫ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	6
<b>4 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ</b> .....	8
4.1 Физико-химические и токсические свойства диоксида азота.....	8
4.2 Метод измерений.....	8
4.3 Требования к показателям точности измерений.....	8
<b>5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ</b> .....	9
5.1 Средства измерений.....	9
5.2 Вспомогательные устройства и материалы.....	9
5.3 Реактивы.....	10
<b>6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ</b> .....	10
<b>7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛИЦ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ</b> .....	11
<b>8 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ</b> .....	11
<b>9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ</b> .....	11
9.1 Подготовка фотометра к работе.....	11
9.2 Подготовка пробоотборного устройства ПУ-4Э к работе.....	11
9.3 Приготовление растворов.....	12
<b>10 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ</b> .....	12
<b>11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ</b> .....	12
11.1 Построение градуировочного графика.....	12
11.2 Контроль стабильности градуировочного графика.....	14
11.3 Проведение анализа.....	15
<b>12 ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ</b> .....	15
<b>13 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ</b> .....	16
<b>14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ</b> .....	17
<b>БИБЛИОГРАФИЯ</b> .....	18
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ: Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов нитрит-иона</b> .....	19

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель руководителя Федерального  
эпидемиологического агентства  
Генеральный санитарный врач  
Федерального государственного учреждения  
«Центр гигиены и эпидемиологии»  
и территориям



*В. В. Романов*  
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<sup>3</sup>.

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 <sub>2</sub>
Молекулярная масса	46,01
Точка плавления	11,2 <sup>0</sup> С
Плотность	1,491 г/см <sup>3</sup>
Точка кипения	20,7 <sup>0</sup> С

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

Выше 150 С<sup>0</sup> диоксид азота разлагается на оксид азота и кислород.

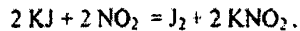
В воздухе находится в виде газа.

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<sup>3</sup>.

### 4.2 Метод измерений

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



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 <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0,95), ±δ, %	Характеристика погрешности стадии пробоотбора, ±δ <sub>п</sub> , %	Характеристика погрешности аналитической стадии, ±δ <sub>а</sub> , %
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 <sup>3</sup> ГОСТ 29227-91	кубический сантиметр	±0,01
4-2-1		±0,02
4-2-2		+0,05
6-2-10		
Колбы вместимостью 50; 100 см <sup>3</sup> ГОСТ 1770-74	кубический сантиметр	±0,12
2-50-2 2-100-2		±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 <sup>3</sup>	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-Илюсвая	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 находиться:

- 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, °С	+ 10 <sup>0</sup> ...+35 <sup>0</sup> ;
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  $100 \text{ мкг/см}^3$  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  $10 \text{ мкг/см}^3$  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  $92 \text{ см}^3$  дистиллированной воды.

#### 9.3.4 Приготовление 2 % раствора реактива Грисса-Илосвая

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

#### 9.3.5 Приготовление 0,01 н раствора натрия сернистоукислого

0,03 г сульфита натрия растворяют в  $50 \text{ см}^3$  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  $0,1 \text{ дм}^3/\text{мин}$  в поглотительный прибор «кипящего слоя» (см. рис.), содержащий  $10 \text{ см}^3$  раствора йодистого калия. Для определения 0,5 ПДК достаточно отобрать  $1,0 \text{ дм}^3$ .

## 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.

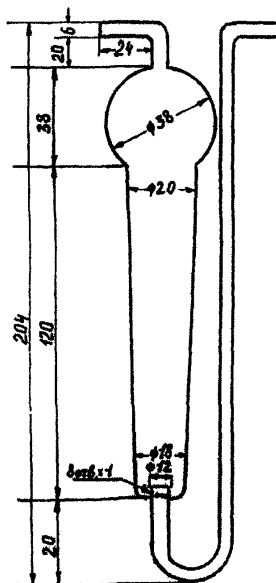


Рис. Поглощительный прибор «кипящего слоя»

Через 15 минут добавляют по 0,5 см<sup>3</sup> раствор сульфата 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 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	0	0,03	0,05	0,07	0,1	0,2	0,3	0,5
Раствор йодида калия, 8 %, см <sup>3</sup>	5,0	4,7	4,5	4,3	4,0	3,0	2,0	0
Реактив Грисса-Илосвая 2 %, см <sup>3</sup>	по 1,0 во все пробирки							
Раствор сульфата натрия 0,01 н, см <sup>3</sup>	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:

$$X - C \leq \Delta_{гр}, \quad (1)$$

где:  $X$  - результат измерения содержания вещества в градуировочном растворе, (мкг; мкг/см<sup>3</sup>);

$C$  - аттестованное значение содержания вещества в градуировочном растворе, (мкг; мкг/см<sup>3</sup>);

$\Delta_{гр}$  - погрешность установления градуировочной характеристики при использовании методики в лаборатории, (мкг; мкг/см<sup>3</sup>).

Значения  $\Delta_{гр}$  устанавливают при построении градуировочного графика. При этом для каждого градуировочного раствора рассчитывают по соответствующим формулам:

- среднее арифметическое значение результатов измерений:

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

где:  $n$  - число измерений;

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

- среднее квадратическое отклонение результата измерения:

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

- доверительный интервал:

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

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

- точность (относительная погрешность) измерений:

$$\delta_{\text{пр}} = \frac{\Delta \bar{X}_i}{\bar{X}_i} \cdot 100\%; \quad \Delta_{\text{пр}} = 0,01 \delta_{\text{пр}} \cdot C, \quad (\text{мкг; мкг/см}^3). \quad (5)$$

### 11.3 Проведение анализа

Содержимое поглотительного прибора переливают в пробирки, на анализ отбирают 5 см<sup>3</sup> исследуемого раствора и прибавляют при взбалтывании по 1 см<sup>3</sup> реактива Грисса-Илюсвая. Через 15 минут после внесения реактива, непосредственно перед фотометрированием, в пробирки вносят по 0,5 см<sup>3</sup> 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:

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

где:  $V_p$  - общий объем раствора пробы, см<sup>3</sup>;

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

$V_a$  - объем раствора, взятый на анализ, см<sup>3</sup>;

$V_0$  - объем отобранной пробы воздуха, приведенный к стандартным условиям, (давление 760 мм рт. ст., температура 20°C), дм<sup>3</sup>.

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

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

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

$T$  - температура воздуха в месте отбора пробы, °С;

$t$  - длительность отбора пробы, мин;

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

$u$  - расход воздуха при отборе пробы, дм<sup>3</sup>/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  $\delta$  приведены в таблице 1.

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

при условии  $\Delta_n < \Delta$ ,

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

$\Delta_n$  - 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  $\Delta_n = 0,84 \Delta$  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 внутрिलाбораторной прецизионности при доверительной вероятности  $P=0,95$  (для аналитической стадии)

Диапазон измерений, мг/м <sup>3</sup>	Предел повторяемости (для $n=3$ , $P=0,95$ ), $r_s$ , %	Предел внутрिलाбораторной прецизионности ( для $m=2$ , $P=0,95$ ), $R_{п.л}$ , %
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 внутрिलाбораторной 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  $K_x$  с нормативом контроля  $K$ . Результат контрольной процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле:

$$K_x = X - C, \quad (8)$$

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

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

В качестве образца для контроля используют аттестованный раствор диоксида азота.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta^1.$$

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

Значение  $\delta$  приведены в таблице 1;

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

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (10)$$

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-Илюсвая
- [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;

$\mu$  - массовая концентрация основного вещества (нитрит-иона) в продукте, %.

$\mu = 99,98$  %; Значение  $\mu$  берется из сертификата (паспорта) на продукт;

$V$  - объем приготовленного основного раствора, см<sup>3</sup>;  $V = 100$  см<sup>3</sup>.

Аттестованное значение массовой концентрации нитрит-иона в основном растворе составляет  $1,00$  мг/см<sup>3</sup>.

##### 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:  $\Delta$  - характеристика погрешности аттестованного значения массовой концентрации нитрит-иона в основном растворе, мг/см<sup>3</sup>;

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

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

$\Delta\mu$  - характеристика погрешности установления массовой доли вещества в продукте, %;  $\Delta\mu = (100 - \mu)\%$ ;  $\Delta\mu = 0,02\%$ ;

$m$  - масса навески нитрит-иона, взятой для приготовления основного раствора.

мг;  $m = 100,0$  мг;

$\Delta m$  - характеристика погрешности взвешивания при установлении массы нитрит-иона для приготовления основного раствора, мг;  $\Delta m = 0,75$  мг;

$V$  - объем приготовленного основного раствора, см<sup>3</sup>;  $V = 100$  см<sup>3</sup>.

$\Delta V$  - характеристика погрешности установления объема  $V$  (предел допускаемой погрешности вместимости колбы), см<sup>3</sup>.  $\Delta V = 0,2$  см<sup>3</sup>.

Характеристика погрешности аттестованного значения основного раствора составляет 0,01 мг/см<sup>3</sup>.

## 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:

$$a_1 = a \cdot \frac{V_2}{V_1} \text{ мг/см}^3,$$

где:  $a$  - аттестованное значение массовой концентрации нитрит-иона в основном растворе, мг/см<sup>3</sup>;  $a = 1,0$  мг/см<sup>3</sup>

$V_2$  - объем основного раствора, взятый для приготовления аттестованного рабочего раствора, см<sup>3</sup>;  $V_2 = 1$  см<sup>3</sup>

$V_1$  - объем приготовленного рабочего раствора, см<sup>3</sup>;  $V_1 = 100$  см<sup>3</sup>

Аттестованное значение массовой концентрации нитрит-иона в рабочем растворе составляет 0,01 мг/см<sup>3</sup> или 10,00 мкг/см<sup>3</sup>.

### 2.2 Расчет характеристики погрешности аттестованного значения рабочего раствора

Характеристику погрешности аттестованного значения массовой концентрации нитрит-иона в рабочем растворе рассчитывают по формуле:

$$\Delta_1 = a_1 \sqrt{\left(\frac{\Delta}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2} \text{ мкг/см}^3,$$

где:  $a$  - аттестованное значение массовой концентрации нитрит-иона в основном растворе, мг/см<sup>3</sup>;  $a = 1,00$  мг/см<sup>3</sup>;

$\Delta$  - характеристика погрешности аттестованного значения массовой концентрации

вещества в основном растворе,  $\text{мг/см}^3$ ;

$a_1$  – аттестованное значение массовой концентрации нитрит-иона в рабочем растворе;  $a_1 = 10,0 \text{ мкг/см}^3$ ;

$\Delta V_2$  - характеристика погрешности установления объема  $V_2$  (предел допускаемой погрешности объема пипетки),  $\text{см}^3$ ;  $\Delta V_2 = 0,01 \text{ см}^3$ ;

$V_2$  - объем основного раствора, взятый для приготовления рабочего раствора,  $\text{см}^3$ ;

$V_2 = 1 \text{ см}^3$ .

$\Delta V_3$  - характеристика погрешности установления объема  $V_3$  (предел допускаемой погрешности вместимости колбы),  $\text{см}^3$ ;  $\Delta V_3 = 0,2 \text{ см}^3$ ;

$V_3$  - объем приготовленного рабочего раствора,  $\text{см}^3$ ;  $V_3 = 100 \text{ см}^3$ .

Характеристика погрешности аттестованного значения рабочего раствора составляет  $0,3 \text{ мкг/см}^3$ .



**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  
организаций и центров гигиены и эпидемиологии ФМБА России,**  
область использования

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

**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: unim@unim.ru

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 <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Характеристика погрешности стадии пробоотбора, ±δ η, %	Характеристика погрешности аналитической стадии, ±δa, %
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 <sup>3</sup>	Предел повторяемости (для n = 3, P=0,95), Γ <sub>a</sub> , %	Предел внутрилабораторной прецизионности (для m = 2, P=0,95), R <sub>ла</sub> , %
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 среднеекватрического отклонения повторяемости, среднеекватрического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры аналитической стадии приведен 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.