

**Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование  
Российской Федерации**

---

**4.1 Методы контроля. Химические факторы**

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

**Методические указания по методам контроля  
МУК 4.1.019 – 11**

## ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

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

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

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

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

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

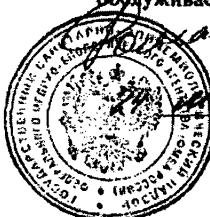
«Соблюдение санитарных правил является обязательным для граждан, индивидуальных предпринимателей и юридических лиц (статья 39).

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

## СОДЕРЖАНИЕ

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

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



Б.В.Романов

2011 г.

#### 4.1. Методы контроля. Химические факторы

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

Методические указания по методам контроля  
МУК 4.1.019-11

---

Дата введения – с момента утверждения

#### I ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

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

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

---

## 2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

- Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»
- ГН 2.1.7.2735-10 «Предельно допустимая концентрация (ПДК) 1,1-диметилгидразина (гептил) в почве» (зарегистрировано Министром России 27 сентября 2010 года, регистрационный № 18550)
- ГОСТ 1.5-2001 Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Общие требования к построению, изложению, оформлению, содержанию и обозначению
- ГОСТ Р 1.5-2004 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные Российской Федерации. Правила, построения, изложения, оформления и обозначения
- ГОСТ 8.207-76 ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений
- ГОСТ 8.315-97 ГСИ Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения
- ГОСТ 8.417-2002 ГСИ. Единицы величин
- ГОСТ Р 8.563-2009 ГСИ. Методики (методы) измерений
- ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы
- ГОСТ 12.0.004-90 ССБТ. Организация обучения безопасности труда
- ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования
- ГОСТ 12.1.007-86 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
- ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования
- ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
- ГОСТ 12.4.007-74 Респираторы фильтрующие противогазовые РГР-67. Технические условия
- ГОСТ 12.4.021-75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования
- ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб
- ГОСТ 17.4.4.02-84 Охрана природы. Почвы. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа
- ГОСТ 61-75 Кислота уксусная. Технические условия
- ГОСТ 1770-74 Посуда мерная стеклянная. Цилиндры, мензуры, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118-77 Кислота соляная. Технические условия  
ГОСТ 4233-77 Натрий хлористый. Технические условия  
ГОСТ 4328-77 Натрия гидроокись. Технические условия  
ГОСТ Р ИСО 5725 (1-6)-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений  
ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия  
ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 Общие требования к компетенции испытательных и калибровочных лабораторий  
ГОСТ 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия  
ГОСТ В 17803-72 Горючее несимметричный диметилгидразин. Технические условия  
ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректифицированный технический. Технические условия  
ГОСТ 20015-88 Хлороформ. Технические условия  
ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия  
ГОСТ 24363-80 Калия гидроокись. Технические условия  
ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы основные, параметры и размеры  
ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отмечкой  
*Примечание – При пользовании настоящей методикой целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому указателю "Национальные стандарты", который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящей методикой следует руководствоваться заменяющим (изменённым) документом. Если ссылочный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.*

### **3 ТЕРМИНЫ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ**

В настоящем документе применяют следующие термины с соответствующими им определениями:

**3.1 аттестация методик (методов) измерений:** Исследование и подтверждение соответствия методик (методов) измерений установленным метрологическим требова-

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

**3.2 методика (метод) измерений:** Совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности / Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»/.

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

**3.4 показатель точности измерений:** Установленная характеристика точности любого результата измерений, полученного при соблюдении требований и правил данной методики выполнения измерений /ГОСТ Р 8.563/.

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

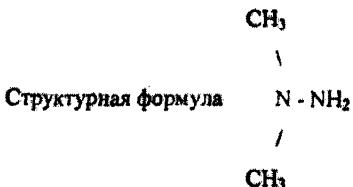
#### 4 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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

1,1-диметилгидразин

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

Молекулярная формула  $C_2H_8N_2$



Регистрационный номер по CAS 57-14-7

Молекулярная масса 60,1

1,1-диметилгидразин - бесцветная или бледно-желтого цвета жидкость с резким специфическим запахом, характерным для органических аминов. Обладает относительно высокой летучестью и испаряемостью, о чем свидетельствует низкая температура кипения 63°C при 760 мм рт.ст. и высокое давление насыщенных паров (при t=20°C, 122,4 мм. рт. ст.) С повышением температуры летучесть вещества значительно увеличивается. Плотность 1,1-диметилгидразин при 20°C - 0,787–0,795 г/см<sup>3</sup>, Т замерзания – 57,2°C, Т вспышки 15°C,

Т самовоспламенения 248,9°С. Растворяется в воде, спиртах, углеводородах, аминах, эфирах, в водных растворах кислот. Водные растворы обладают щелочными свойствами.

По химической природе 1,1-диметилгидразин представляет собой органическое основание с сильно выраженным восстановительными свойствами, легко окисляется как кислородом воздуха и растворенным кислородом в воде, так и другими окислителями – оксидами азота, хлора, озона и др. Особенно интенсивно 1,1-диметилгидразин реагирует с 98 % азотной кислотой и окислами азота. Это реакция положена в основу применения обоих компонентов в качестве ракетного топлива.

При окислении 1,1-диметилгидразина, в зависимости от условий (температура, продолжительность окисления, наличие катализитически активных веществ), образуются новые химические соединения: нитрозодиметиламин, тетраметилтетразин, формальдегид, диметиламин, метилендиниметилгидразин и другие продукты окисления, многие из которых до настоящего времени не идентифицированы. В почве разлагается, в основном, до тетраметилтетразена, нитрозодиметиламина, диметиламина, формальдегида, нитратов, нитритов.

При взаимодействии с кислотами 1,1-диметилгидразин образует соли. В водной среде вступает в реакцию с кетонами и различными ароматическими альдегидами, образуя соответствующие гидразоны, малорастворимые в воде и хорошо экстрагируемые неполярными растворителями. Эта реакция положена в основу большинства фотоколориметрических, спектрофотометрических, газохроматографических методик определения 1,1-диметилгидразина в различных средах.

1,1-диметилгидразин относится к I классу опасности (чрезвычайно опасное вещество в плане развития острых смертельных отравлений при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении). Оказывает токсическое действие при любых путях поступления в организм – через органы дыхания, желудочно-кишечный тракт, кожу.

При острых отравлениях 1,1-диметилгидразином на первый план выступают симптомы поражения центральной нервной системы и в меньшей степени – печени. При хроническом отравлении преобладают признаки поражения печени, а также других систем (центральной нервной, сердечно-сосудистой, выделительной, кроветворной). Попав в организм 1,1-диметилгидразин через 20 – 60 минут определяется в крови. По органам распределяется, практически, равномерно. Наибольшее содержание его определяется в почках, печени и селезенке. Выделение 1,1-диметилгидразина из организма происходит как через органы дыхания с выдыхаемым воздухом, так и через почки с мочой. По данным разных авторов в первые сутки с мочой выделяются от 13 до 50% 1,1-диметилгидразина в неизмененном виде.

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

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

#### 4.2 Метод измерений

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

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

#### 4.3 Требования к показателям точности измерений

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

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

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

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

## 5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

### 5.1 Средства измерений

**Таблица 2 – Средства измерений**

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

### 5.2 Вспомогательные устройства и материалы

Перемешивающее устройство ПЭ-6410М ТУ 3614-008-23050963-99 [5]  
 Прибор для отгонки проб, состоящий из следующих деталей (см. рис.1):

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

### 5.3 Реактивы

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

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

## **6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

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

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

Работы по подготовке и проведения измерений проводятся в соответствии с требованиями безопасности при работе в химической лаборатории – ГОСТ 12.0.003, с химическими реагентами 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 по пожаро- и взрывоопасности, установленные ГОСТ 12.1.010 и ГОСТ 12.1.004.

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

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

Около работающего должны находиться:

-противогаз;

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

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

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

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

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

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

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

**Все работы по дегазации проводят в противогазе и резиновых перчатках.**

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

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

## **7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛИЦ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ**

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

## **8 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ**

При выполнении измерений соблюдаются следующие условия.

Температура окружающего воздуха, °С	+10...+35
-------------------------------------	-----------

Атмосферное давление, мм рт. ст.	630 - 800
----------------------------------	-----------

Относительная влажность воздуха, %	35 - 85
------------------------------------	---------

Напряжение в сети, В	220 ± 10
----------------------	----------

## **9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ**

При подготовке к выполнению измерений проводятся следующие работы:

### **9.1 Подготовка фотометра к работе**

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

### **9.2 Приготовление растворов**

#### **9.2.1 Подготовка дистиллированной воды**

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

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

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

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

#### **9.2.3 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 40%**

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

#### **9.2.4 Приготовление раствора гидроксида калия с молярной концентрацией**

**1 моль/дм<sup>3</sup>**

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

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

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

#### **9.2.6 Приготовление раствора уксусной кислоты с объемной долей 40%**

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

#### **9.2.7 Подготовка хлористого натрия**

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

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

##### **9.2.8.1 Приготовление исходного аттестованного раствора**

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

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

где:  $P_1$  - вес колбы с водой, мг;

$P_2$  - вес колбы с водой и 1,1-диметилгидразином, мг.

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

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

где:  $\mu$  - массовая доля 1,1-диметилгидразина в продукте, %;  $\mu = 99,4\%$ ;

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

$V$  - объем приготовленного исходного раствора,  $\text{см}^3$ .

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

#### 9.2.8.2 Приготовление основного аттестованного раствора с массовой концентрацией 1,0 мг/см<sup>3</sup>

Рассчитывают количество  $\text{см}^3$  исходного раствора, необходимое для приготовления 100  $\text{см}^3$  основного раствора с массовой концентрацией 1,0 мг/см<sup>3</sup>.

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

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

#### 9.2.8.3 Приготовление аттестованного раствора с массовой концентрацией 100,0 мкг/см<sup>3</sup>

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

Раствор готовится перед употреблением. Устойчив в течение рабочего дня.

#### **9.2.8.4 Приготовление аттестованного раствора с массовой концентрацией 10,0 мкг/см<sup>3</sup>**

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

Раствор готовится перед употреблением. Устойчив в течение рабочего дня.

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

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

### **10 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ**

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

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

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

### **11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ**

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

## 11.1 Подготовка почвы

### 11.1.1 Подготовка почвы для построения градуировочного графика

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

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

### 11.1.2 Подготовка почвы к анализу

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

## 11.2 Проведение анализа

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

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

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

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

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

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

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

### 11.3 Построение градуировочного графика

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

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

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

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

## Прибор для отгонки проб.

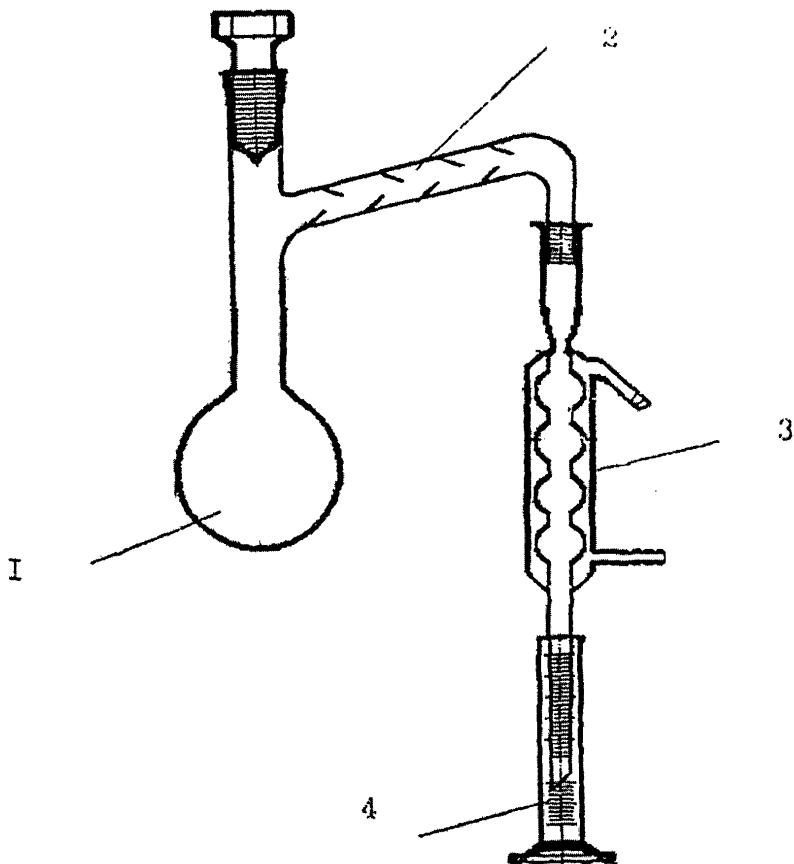


Рис. 4

1. Колба перегонная вместимостью 250 или 500 см<sup>3</sup>
2. Дефлэгматор
3. Холодильник шариковый
4. Приемник – цилиндр

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

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

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

При замене реагентов и средств измерений градуировочный график строят заново.

#### 11.4 Контроль стабильности градуировочного графика

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

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

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

$$X = C \leq \Delta_{rp}, \quad (2)$$

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

C - аттестованное значение содержания 1,1-диметилгидразина в градуировочном растворе, мкг;

$\Delta_{tp}$  - погрешность установления градуировочной характеристики при использовании методики в лаборатории, мкг.

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

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

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

где:  $n$  - число измерений

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

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

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_i)^2}{n-1}}, \text{ мкг,} \quad (4)$$

- доверительный интервал:

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

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

- точность (относительная погрешность) результата измерений:

$$\delta_{tp} = \frac{\Delta \bar{X}_i}{\bar{X}_i} \cdot 100%; \quad \Delta_{tp} = 0,01 \delta_{tp} C, \text{ мкг.} \quad (6)$$

## 12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$$X_{1,2} = \frac{C_3 \cdot V \cdot K}{P_b \cdot V_1}, \text{ мг/кг.} \quad (7)$$

где:  $C_3$  - содержание 1,1-диметилгидразина в экстракте, мкг/проба

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

$V$  - общий объем экстракта, см<sup>3</sup>

$V_1$  - объем экстракта, взятого на анализ, см<sup>3</sup>

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

состоянии

$$K = \frac{P_a}{P_c} \quad (8)$$

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

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

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

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

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

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

### 13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Значения  $\delta$  приведены в таблице 1.

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

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

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

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

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

## 14 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

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

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

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

## 15 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

### 15.1 Контроль качества результатов измерений

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

## 15.2 Оперативный контроль процедуры измерений

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

### 15.3 Контроль внутрилабораторной прецизионности

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

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 R_n \cdot \bar{X}, \quad (9)$$

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

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

$R_n$  - значение предела внутрилабораторной прецизионности.

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

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

### 15.4 Контроль погрешности с использованием образца для контроля

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

$$K_k = [X - C] \quad (10)$$

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

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

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

Значение  $\delta$  приведены в таблице 1.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_e \leq K \quad (12)$$

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

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории согласно ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025.

### БИБЛИОГРАФИЯ

- [1] Р 1.1.002-96 Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования. Руководство. Классификация нормативных и методических документов системы государственного санитарно-эпидемиологического нормирования
- [2] Р 1.1.003-96 Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования. Руководство. Общие требования к построению, изложению и оформлению нормативных и методических документов системы государственного санитарно-эпидемиологического нормирования
- [3] Кушниева В.С., Горшкова Р.Б. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ, М., Изд.АТ, 1999
- [4] ТУ 3-3.2164-89 Фотометр фотоэлектрический КФК-3
- [5] ТУ 3614-008-23050963-99 Перемешивающее устройство ПЭ 6410М
- [6] ТУ 64-12850-80 Баня водяная с электроподогревом
- [7] ТУ 9452-002-22213860-00 ДЭ-40. Дистиллятор (Аквадистиллятор)
- [8] ТУ 33.1-14310460-107-2001 Штатив лабораторный ШЛ-02
- [9] ТУ 2642-001-13927158-2003 Фильтры обеззоленные «Синяя лента», «Красная лента», «Белая лента»
- [10] ТУ 6-09-1181-76 Бумага универсальная для определения в интервале pH 1-10 и 7-14
- [11] ТУ 25-1592-81 Аппарат для дистилляции воды
- [12] ТУ 6-09-260-85 n-Нитробензальдегид. Технические условия
- [13] РМГ 60-2003 Рекомендации по межгосударственной стандартизации. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке
- [14] РМГ 76-2004 ГСИ Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**  
**РАСЧЕТ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРОВ**  
**1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА**

**1 Расчет метрологических характеристик исходного раствора**

**1.1 Расчет аттестованного значения**

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

**1.2 Расчет характеристики погрешности**

Расчет характеристики погрешности аттестованного значения исходного раствора производят по формуле:

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

где:  $a_a$  - аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в исходном растворе, мг/см<sup>3</sup>;

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

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

$\Delta P_1$  - характеристика погрешности взвешивания колбы с водой при установлении массы навески 1,1-диметилгидразина для приготовления исходного аттестованного раствора, мг;

$P_1$  - вес колбы с водой, мг;

$\Delta P_2$  - характеристика погрешности взвешивания колбы с водой и 1,1-диметилгидразином при установлении массы навески 1,1-диметилгидразина для приготовления исходного аттестованного раствора, мг;

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

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

$V$  - объем приготовленного исходного аттестованного раствора, см<sup>3</sup>.

**2 Расчет метрологических характеристик основного раствора**

**2.1 Расчет аттестованного значения**

Основной раствор готовят, как описано в п. 9.2.8.2.

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

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

где:  $a_s$  - аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в исходном растворе,  $\text{мг/см}^3$ ;

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

$V_2$  - объем приготовленного основного раствора,  $\text{см}^3$ ;  $V_2 = 50 \text{ см}^3$ .

Аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в основном растворе составляет  $1,0 \text{ мг/см}^3$ .

## 2.2 Расчет характеристики погрешности

Расчет характеристики погрешности аттестованного значения основного раствора производят по формуле:

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

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

$\Delta V_1$  - характеристика погрешности установления объема  $V_1$  (предел допускаемой погрешности объема пипетки),  $\text{см}^3$ ;

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

$\Delta V_2$  - характеристика погрешности установления объема  $V_2$ , (предел допускаемой погрешности вместимости колбы),  $\text{см}^3$ ;

$V_2$  - объем приготовленного основного аттестованного раствора,  $\text{см}^3$ .

## 3 Расчет метрологических характеристик рабочего раствора

1,1-диметилгидразина с массовой концентрацией  $100 \text{ мкг/см}^3$  (рабочий раствор № 1)

### 3.1 Расчет аттестованного значения

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

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

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

- где:  $a_0$  - аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в основном растворе,  $\text{мг}/\text{см}^3$ ;  $a_0 = 1,0 \text{ мг}/\text{см}^3$  или  $100,0 \text{ мкг}/\text{см}^3$ ;
- $V_3$ - объем основного раствора, отобранного для приготовления рабочего раствора № 1,  $\text{см}^3$ ;  $V_3=10 \text{ см}^3$ ;
- $V_4$ - объем приготовленного рабочего раствора № 1,  $\text{см}^3$ ;  $V_4=100 \text{ см}^3$ .
- Аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе № 1 составляет  $0,1 \text{ мг}/\text{см}^3$  или  $100,0 \text{ мкг}/\text{см}^3$ .

### 3.2 Расчет характеристики погрешности

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

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

- где:  $a_1$  - аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе № 1,  $\text{мкг}/\text{см}^3$  ( $a_1=100,0 \text{ мкг}/\text{см}^3$ );
- $\Delta V_3$  - характеристика погрешности установления объема  $V_3$  (предел допускаемой погрешности объема пипетки),  $\text{см}^3$ ;
- $V_3$  - объем основного аттестованного раствора, отобранного для приготовления рабочего аттестованного раствора № 1,  $\text{см}^3$ ;
- $\Delta V_4$  - характеристика погрешности установления объема  $V_4$ , (предел допускаемой погрешности вместимости колбы),  $\text{см}^3$ ;
- $V_4$  - объем приготовленного рабочего аттестованного раствора № 1,  $\text{см}^3$ .

### 4 Расчет метрологических характеристик рабочего раствора

1,1-диметилгидразина с массовой концентрацией  $10 \text{ мкг}/\text{см}^3$  (рабочий раствор № 2)

#### 4.1 Расчет аттестованного значения

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

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

$$a_2 = a_1 \frac{V_3}{V_4}, \text{ мкг}/\text{см}^3,$$

- где:  $a_1$  - аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе № 1,  $\text{мкг}/\text{см}^3$  ( $a_1=100,0 \text{ мкг}/\text{см}^3$ );
- $V_3$  - объем рабочего аттестованного раствора № 1, отобранного для приготовления рабочего раствора № 2,  $\text{см}^3$ ;  $V_3=10 \text{ см}^3$ ;

$V_6$  - объем приготовленного рабочего раствора № 2, см<sup>3</sup>;  $V_6=100$  см<sup>3</sup>.

Аттестованное значение массовой концентрации 1,1-диметилгидразина в рабочем растворе № 2 составляет 10,0 мкг/см<sup>3</sup>.

#### 4.2 Расчет характеристики погрешности

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

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

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

$\Delta V_5$  - характеристика погрешности установления объема  $V_5$ , (предел допускаемой погрешности объема пипетки), см<sup>3</sup>;

$V_5$  - объем рабочего аттестованного раствора № 1, отобранного для приготовления рабочего аттестованного раствора № 2, см<sup>3</sup>;

$\Delta V_6$  - характеристика погрешности установления объема  $V_6$ , (предел допускаемой погрешности вместимости колбы), см<sup>3</sup>;

$V_6$  - объем приготовленного рабочего аттестованного раствора № 2, см<sup>3</sup>.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

(Росстандарт)

Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»  
(ФГУП «УНИИМ»)

Государственный научный метрологический институт

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
**об аттестации методики (метода) измерений**

№ 224.0167/01.000258/2010

Методика измерений **массовой доли 1,1-диметилгидразина**

наименование методики (метода), включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,  
в пробах почв **фотоколориметрическим методом**.

объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений  
предназначенная для применения в лабораториях Центров Государственного санитарного  
эпидемиологического надзора Федерального медико-биологического агентства,

разработанная ФГУ «ФМБЦ им. А.И. Бурназяна» ФМБА России,  
(123182, г. Москва, ул. Живописная, 46)

наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику (метод)

и содержащаяся в **Методических указаниях по методам контроля ФМБА России «Методика измерений массовой доли 1,1-диметилгидразина в пробах почв фотоколориметрическим методом»**,

обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод),  
год утверждения – 2010, на 31 стр.

год утверждения, число страниц

Методика аттестована в соответствии с ФЗ № 102 «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений

**и экспериментальных исследований**

-теоретические и (или) экспериментальные исследования

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует требованиям, предъявляемым

ГОСТ Р 8.563-2009

нормативно-правовой документ (при наличии), ГОСТ Р 8.563 и другие документы

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л.

Зам.директора по научной работе

С.В.Медведевских

Зав.лабораторией

В.И.Панева

Дата выдачи:

25.10.2010

Рекомендуемый срок пересмотра  
методики (метода) измерений:

25.10.2015

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

На 1 листе

**1 Диапазон измерений, значения показателей точности<sup>”</sup>, повторяемости и воспроизводимости<sup>””</sup>**

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

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

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

**3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:**

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

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

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

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

Тоболкина Н.В.

<sup>”</sup> соответствует расширенной неопределенности  $U_{\text{扩}}^{\text{w}}$  (в относительных единицах) при коэффициенте охвата  $k=2$ .

<sup>””</sup> Значение показателя воспроизводимости установлено на основе результатов межлабораторного эксперимента ( $L=5$ ).