ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 21438-2— 2012

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Определение неорганических кислот методом ионной хроматографии

Часть 2

Летучие кислоты, кроме фтороводородной (хлороводородная, бромоводородная и азотная)

ISO 21438-2:2009
Workplace atmospheres — Determination of inorganic acids by ion chromatography — Part 2: Volatile acids, except hydrofluoric acid (hydrochloric acid, hydrobromic acid and nitric acid)
(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Автономной некоммерческой организацией «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (АНО «НИЦ КД») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык международного стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 457 «Качество воздуха»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23 ноября 2012 г. № 1156-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 21438-2:2009 «Воздух рабочей зоны. Определение неорганических кислот методом ионной хроматографии. Часть 2. Летучие кислоты, кроме фтороводородной (хлороводородная, бромоводородная и азотная)» (ISO 21438-2:2009 «Workplace atmospheres — Determination of inorganic acids by ion chromatography — Part 2: Volatile acids, except hydrofluoric acid (hydrochloric acid, hydrobromic acid and nitric acid)»).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации и межгосударственный стандарт, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.ru)

© Стандартинформ, 2014

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 2
3.1 Общие определения . . . 2
3.2 Определения гранулометрических фракций . . . 3
3.3 Отбор проб . . . 3
3.4 Анализ . . . 3
3.5 Статистика . . . 4
4 Основные положения . . . 5
5 Требование . . . 5
6 Реактивы . . . 5
7 Аппаратура . . . 7
7.1 Оборудование для отбора проб . . . 7
7.2 Лабораторное оборудование . . . 9
8 Оценка воздействия, связанного с характером трудового процесса . . . 10
8.1 Основные положения . . . 10
8.2 Индивидуальный отбор проб . . . 10
8.3 Стационарный отбор проб . . . 11
8.4 Выбор условий и схема измерений . . . 11
9 Отбор проб . . . 12
9.1 Предварительное рассмотрение . . . 12
9.2 Подготовка к отбору проб . . . 13
9.3 Место отбора проб . . . 14
9.4 Отбор проб . . . 14
9.5 Транспортирование проб . . . 14
10 Анализ . . . 15
10.1 Приготовление анализируемых и градуировочных растворов . . . 15
10.2 Хроматографический анализ . . . 16
10.3 Оценка пределов обнаружения и количественного определения . . . 16
10.4 Контроль качества . . . 17
10.5 Неопределенность измерения . . . 18
11 Представление результатов измерений . . . 18
12 Характеристика метода . . . 19
12.1 Эффективность отбора пробы и ее хранение . . . 19
12.2 Пределы количественного определения метода . . . 19
12.3 Верхний предел рабочего диапазона измерений . . . 19
12.4 Смещение и прецизионность . . . 19
12.5 Неопределенность метода отбора и анализа проб . . . 19
12.6 Влияющие величины . . . 19
13 Протокол испытаний . . . 19
13.1 Запись результатов измерений . . . 19
13.2 Отчет лаборатории . . . 20
Приложение А (справочное) Поправка на температуру и давление . . . 21
Приложение В (обязательное) Фильтрующие материалы . . . 22
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации и действующему в этом качестве межгосударственному стандарту . . . 23
Библиография . . . 24

Введение

Здоровье работников многих отраслей промышленности подвергается риску при вдыхании воздуха, содержащего летучие неорганические кислоты. Специалистам в области промышленной гигиены и охраны труда необходимо определять эффективность мероприятий, предпринимаемых для контроля вредных воздействий на работников, что обычно достигается путем определения содержания этих кислот в воздухе рабочей зоны. В настоящем стандарте приведен доступный метод определения содержания летучих неорганических кислот, таких как хлороводородная, бромоводородная и азотная, кроме фтороводородной, в воздухе рабочей зоны для оценки их воздействия на работников промышленных предприятий. Метод, приведенный в настоящем стандарте, будет полезен для организаций, занимающихся охраной труда; специалистов, работающих в области промышленной гигиены и охраны труда, аналитических лабораторий, промышленных предприятий, использующих хлороводородную, бромоводородную и азотную кислоты в своей работе и т. д.

При разработке настоящего стандарта предполагалось, что выполнение его положений и интерпретацию полученных результатов будет осуществлять квалифицированный и опытный персонал.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Определение неорганических кислот методом ионной хроматографии

Часть 2

Летучие кислоты, кроме фтороводородной (хлороводородная, бромоводородная и азотная)

Workplace atmospheres. Determination of inorganic acids by ion chromatography. Part 2. Volatile acids, except hydrofluoric acid (hydrochloric acid, hydrobromic acid and nitric acid)

Дата введения — 2013—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения усредненной по времени массовой концентрации газообразного хлористого водорода HCl и кислотного тумана хлороводородной кислоты, паров бромистого водорода HBr и кислотного тумана бромоводородной кислоты и паров азотной кислоты HNO_3 и ее кислотного тумана в воздухе рабочей зоны путем улавливания на фильтр из кварцевого волокна, пропитанный щелочным реактивом, и последующего анализа методом ионной хроматографии.

При отборе проб кислотного тумана метод применим для индивидуального отбора проб вдыхаемой фракции взвешенных в воздухе частиц по ИСО 7708 и для стационарного отбора проб (отбора проб в определенной зоне).

Метод анализа применяют для определения HCl, HBr и HNO_3 при их массе в пробе от 0,01 до 2,5 мг.

Диапазоны значений массовой концентрации HCl, HBr и HNO_3 в воздухе, для которых применяют методику измерений, определяются методом отбора проб, выбираемым пользователем. Для пробы воздуха объемом 240 л диапазон измерений для HCl, HBr и HNO_3 составляет приблизительно от 0,04 до 10 мг/м^3.

Методика измерений не дает возможности определить разницу между кислотами и их соответствующими солями при их совместном присутствии в воздухе. Если и те и другие присутствуют в воздухе, то твердые соли улавливают на предварительный фильтр. Другие твердые частицы, улавливаемые предварительным фильтром и/или оседающие на стенках пробоотборника, при необходимости также могут быть проанализированы.

Кислоты могут реагировать с твердыми частицами, осевшими на предварительном фильтре, что приводит к мешающему влиянию при измерении массовой концентрации кислот.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ИСО 648 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой (ISO 648, Laboratory glassware — Single volume pipettes)

ИСО 1042 Посуда лабораторная стеклянная. Мерные колбы с одной меткой (ISO 1042, Laboratory glassware — One-mark volumetric flasks)

ИСО 3585 Стекло боросиликатное 3.3. Свойства (ISO 3585, Borosilicate glass 3.3 — Properties)

ИСО 7708:1995 Качество воздуха. Определение гранулометрического состава частиц при санитарно-гигиеническом контроле (ISO 7708:1995, Air quality — Particle size fraction definitions for health-related sampling)

Издание официальное

ИСО 8655-1 Устройства мерные, приводимые в действие поршнем. Часть 1. Терминология, общие требования и рекомендации пользователю (ISO 8655-1, Piston-operated volumetric apparatus — Part 1: Terminology, general requirements and user recommendations)

ИСО 8655-2 Устройства мерные, приводимые в действие поршнем. Часть 2. Пипетки, приводимые в действие поршнем (ISO 8655-2, Piston-operated volumetric apparatus — Part 2: Piston pipettes)

ИСО 8655-6 Устройства мерные, приводимые в действие поршнем. Часть 6. Гравиметрические методы для определения погрешности измерения (ISO 8655-6, Piston-operated volumetric apparatus — Part 6: Gravimetric methods for the determination of measurement error)

ИСО 8756 Качество воздуха. Обработка данных по температуре, давлению и влажности (ISO 8756, Air Quality — Handling of temperature, pressure and humidity data)

ЕН 13205:2001 Воздух рабочей зоны. Оценка характеристик приборов для определения содержания твердых частиц (EN 13205:2001, Workplace atmospheres — Assessment of performance of instruments for measurement of airborne particle concentrations)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями.

3.1 Общие определения

3.1.1 **химическое вещество** (chemical agent): Любой химический элемент или соединение, чистое или в смеси, существующее в природе или образовавшееся в результате трудовой деятельности, в том числе в качестве отходов, произведенное преднамеренно или нет с целью продажи или нет.

[ЕН 1540] [1]

3.1.2 **зона дыхания** (breathing zone) <общее определение>: Пространство вокруг лица работника, из которого поступает вдыхаемый воздух.

3.1.3 **зона дыхания** (breathing zone) <техническое определение>: Полусфера (обычно принимается радиус 0,3 м), расположенная перед лицом человека, с центром в середине линии, соединяющей уши; основание полусферы проходит через эту линию, темя и гортань.

Примечания

1 Определение не применимо, когда используются средства индивидуальной защиты органов дыхания.

2 В соответствии с ЕН 1540 [1].

3.1.4 **воздействие (путем вдыхания)** [exposure (by inhalation)]: Ситуация, при которой химическое вещество присутствует в воздухе, вдыхаемом человеком.

3.1.5 **методика измерений** (measuring procedure): Совокупность операций и правил отбора и анализа одного или более химического вещества, содержащегося в воздухе, включая хранение и транспортирование проб.

3.1.6 **время непрерывной работы** (operating time): Интервал времени, в течение которого побудитель расхода можно использовать при заданных значениях расхода и противодавления без перезарядки или замены элемента питания.

[ЕН 1232] [2]

3.1.7 **усредненное по времени содержание** (time-weighted average concentration, TWA concentration): Массовая концентрация химического вещества в воздухе, усредненная за регламентированный период времени.

Примечание — Более подробная информация по усредненным по времени значениям массовой концентрации приведена в [3].

3.1.8 **предельное значение**[1)] (limit value): Предельно допустимое значение массовой концентрации химического вещества в воздухе.

Примечание — Примером является предельно допустимое значение массовой концентрации для конкретного химического вещества в воздухе рабочей зоны (см. [3]).

3.1.9 **регламентированный период** (reference period): Установленный период времени, к которому отнесено предельно допустимое значение массовой концентрации конкретного химического вещества.

[1)] В Российской Федерации в качестве предельных значений используют значения предельно допустимой концентрации (ПДК).

Примечание — Примерами предельных значений для различных регламентированных периодов являются предельно допустимые уровни кратковременного и долговременного воздействия (см. [3]).

3.1.10 **рабочая зона** (workplace): Участок или участки, в котором(ых) осуществляется производственная деятельность.

[EH 1540] [1]

3.2 Определения гранулометрических фракций

3.2.1 **норматив по вдыхаемой фракции** (inhalable convention): Условная характеристика устройств для отбора проб, используемых при исследовании вдыхаемой фракции.

[ИСО 7708]

3.2.2 **вдыхаемая фракция** (inhalable fraction): Массовая доля всех взвешенных в воздухе частиц, которые вдыхаются через нос и рот.

Примечание — Вдыхаемая фракция зависит от скорости и направления движения воздуха, интенсивности дыхания и других факторов.

[ИСО 7708]

3.2.3 **все взвешенные в воздухе частицы** (total airborne particles): Все частицы, находящиеся в данном объеме воздуха.

Примечание — Часто невозможно измерить содержание всех взвешенных частиц из-за того, что используемые устройства для отбора проб до некоторой степени обладают селективностью к определенному размеру частиц.

[ИСО 7708]

3.3 Отбор проб

3.3.1 **индивидуальный пробоотборник** (personal sampler): Устройство, прикрепляемое к одежде человека, при помощи которого отбирают пробы воздуха в зоне дыхания.

[EH 1540]

3.3.2 **индивидуальный отбор проб** (personal sampling): Отбор проб с использованием индивидуального пробоотборника.

[EH 1540]

3.3.3 **пробоотборное устройство; пробоотборник** (sampling instrument; sampler): Устройство для улавливания твердых частиц аэрозоля.

Примечание — Данное определение приведено с целью соответствия настоящему стандарту.

Пример — К устройствам, используемым для улавливания твердых частиц аэрозоля, относятся насадки для отбора проб, фильтродержатели, кассетные фильтры и т. д.

3.3.4 **стационарный отбор проб; отбор проб в определенной зоне** (static sampling; area sampling): Отбор проб воздуха, осуществляемый в конкретном месте.

3.4 Анализ

3.4.1 **холостой раствор** (blank solution): Раствор, приготовленный на основе холостого реактива, лабораторной или холостой пробы для условий применения в соответствии с той же методикой, что и используемая для растворения пробы.

3.4.2 **градуировочный холостой раствор** (calibration blank solution): Градуировочный раствор, приготовленный без добавления рабочего стандартного раствора.

Примечание — Массовую концентрацию хлорид-, нитрат- и бромид-ионов в градуировочном холостом растворе считают равной нулю.

3.4.3 **градуировочный раствор** (calibration solution): Раствор, приготовленный путем растворения рабочего стандартного раствора, с массовой концентрацией хлорид-, нитрат- и бромид-ионов, подходящей для градуировки аналитического прибора.

3.4.4 **раствор для экстракции** (extraction solution): Растворитель или раствор, используемый для растворения аналита(ов).

3.4.5 **холостая проба для условий применения** (field blank): Фильтр, который подвергают той же обработке, что и фильтр для отбора реальной пробы, за исключением самого отбора пробы, т. е. его устанавливают в пробоотборник, транспортируют к месту отбора проб и затем возвращают в лабораторию для анализа.

3.4.6 **лабораторная холостая проба** (laboratory blank): Чистый фильтр из той же партии, что и фильтры для отбора реальных проб, но не покидавший лаборатории.

3.4.7 **линейный динамический диапазон** (linear dynamic range): Диапазон значений массовой концентрации хлорид-, нитрат- и бромид-ионов, в котором градуировочная характеристика линейна.

Примечание — Нижняя граница линейного динамического диапазона определяется пределом обнаружения, верхняя — началом изгиба градуировочной характеристики.

3.4.8 **холостой реактив** (reagent blank): Раствор, содержащий все реактивы, используемые для растворения пробы, в тех же количествах, что при приготовлении растворов лабораторной холостой пробы, холостой пробы для условий применения, а также растворов проб.

3.4.9 **растворение пробы** (sample dissolution): Процесс получения раствора, содержащего хлорид-, нитрат- и бромид-ионы, присутствующие в пробе, результатом которого может быть как полное, так и частичное растворение пробы.

3.4.10 **подготовка пробы** (sample preparation): Все операции, проводимые с пробой после транспортирования и хранения, включая перевод пробы в состояние, в котором она пригодна для проведения количественного анализа, если это необходимо.

3.4.11 **раствор пробы** (sample solution): Раствор, приготовленный путем растворения пробы.

Примечание — Могут потребоваться дополнительные операции с раствором пробы, например разбавление, для получения пригодного для анализа раствора.

3.4.12 **исходный стандартный раствор**[1)] (stock standard solution): Раствор, используемый для приготовления градуировочных растворов, с содержанием хлорид- и/или нитрат- и/или бромид-ионов, аттестованным и прослеживаемым к национальным эталонам.

3.4.13 **анализируемый раствор** (test solution): Холостой раствор или раствор пробы, подвергнутый всем операциям, например разбавлению, необходимым для его перевода в состояние, пригодное для анализа.

Примечание — Применительно к понятию «анализируемый раствор» — это холостой раствор и анализируемый раствор — не подвергаемые каким-либо дополнительным операциям перед анализом.

3.4.14 **рабочий стандартный раствор** (working standard solution): Раствор, приготовленный путем разбавления исходного(ых) стандартного(ых) раствора(ов), с массовой концентрацией хлорид-, нитрат- и бромид-ионов, более соответствующей требованиям к приготовлению градуировочных растворов, чем массовая концентрация хлорид-, нитрат- и бромид-ионов в исходном(ых) стандартном(ых) растворе(ах).

3.5 Статистика

3.5.1 **аналитическое извлечение** (analytical recovery): Отношение массы аналита, полученной при анализе пробы, к известной массе аналита в этой пробе, выраженное в процентах.

3.5.2 **смещение** (bias): Устойчивое отклонение результатов измерений от истинного значения характеристики качества воздуха.

3.5.3 **коэффициент охвата *k*** (coverage factor *k*): Числовой коэффициент, используемый как множитель для суммарной стандартной неопределенности при вычислении расширенной неопределенности.

Примечание — Коэффициент охвата обычно составляет от 2 до 3.

[ISO/IEC Guide 98-3:2008] [4]

3.5.4 **суммарная стандартная неопределенность u_c** (combined standard uncertainty u_c): Стандартная неопределенность результата измерения, полученного на основе значений других величин, равная положительному квадратному корню из суммы членов, которыми могут быть дисперсии или ковариации этих других величин, взятые с весами, характеризующими изменение результата измерений под воздействием изменений этих величин.

[ISO/IEC Guide 98-3:2008] [4]

3.5.5 **расширенная неопределенность** (expanded uncertainty): Величина, характеризующая интервал вокруг результата измерения, в котором, можно ожидать, находится большая часть значений распределения, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине.

[ISO/IEC Guide 98-3:2008] [4]

[1)] В Российской Федерации в качестве стандартных растворов выступают «стандартные образцы состава растворов».

3.5.6 **прецизионность** (precision): Степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных при многократном применении методики в конкретных регламентированных условиях.

3.5.7 **истинное значение** (true value): Значение, которое идеальным образом определяет величину при тех условиях, при которых ее рассматривают.

Примечание — Истинное значение величины — теоретическое понятие и оно не может быть известно точно.

3.5.8 **неопределенность (измерения)** (uncertainty <of measurement>): Параметр, связанный с результатом измерения, характеризующий рассеяние значений, которые могли быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

Примечания

1 В качестве параметра может выступать, например, стандартное отклонение или кратное ему, или ширина доверительного интервала.

2 Неопределенность измерения в общем виде включает в себя множество составляющих. Некоторые из них могут быть оценены исходя из статистического распределения результатов ряда измерений и охарактеризованы через стандартные отклонения. Другие составляющие, которые также могут быть охарактеризованы через стандартные отклонения, оценивают исходя из предполагаемых распределений вероятностей, основанных на опыте или другой информации. В «Руководстве по выражению неопределенности измерений» (ISO IEC Guide 98-3 [4] эти два случая рассмотрены как оценивание неопределенности по типу А и типу В, соответственно.

3 Адаптировано ISO/IEC Guide 99:2007 [5].

4 Основные положения

4.1 Известный объем воздуха пропускают через предварительный фильтр и затем через фильтр из кварцевого волокна, пропитанный щелочным реактивом, установленный в пробоотборник, предназначенный для отбора вдыхаемой фракции частиц для улавливания HCl, HBr и HNO_3. Кислоты улавливают на фильтре для отбора проб, а их твердые соли – на предварительный фильтр.

4.2 Отобранную пробу затем обрабатывают водой или элюентом (см. 10.1.1) без нагрева для растворения определяемых аналитов.

4.3 Аликвоты раствора пробы анализируют методом ионной хроматографии для разделения экстрагированных хлорид-, нитрат- и бромид-ионов и других анионов. После разделения определяют содержание анионов с помощью детектора по электропроводности или УФ-вид детектора.

4.4 Результаты анализа получают по графику зависимости электропроводности или поглощения от содержания целевого компонента. Они могут быть использованы для оценки воздействия HCl, HBr и HNO_3, находящихся в воздухе на рабочем месте.

5 Требование

Методика измерений, применяемая пользователем, должна соответствовать любому действующему международному, европейскому или национальному стандарту, в котором установлены требования к методикам измерений содержания химических веществ в воздухе рабочей зоны (например, EH 482 [6]).

6 Реактивы

При проведении анализа используют только химические реактивы с известной квалификацией чистоты и только воду в соответствии с 6.1.

Примечание — Хлориды и нитраты присутствуют повсеместно в окружающей среде, а их наличие в реактивах может привести к их высокому содержанию в холостых пробах. Поэтому рекомендуется проверять чистоту всех химических реактивов перед их использованием.

6.1 Сверхчистая вода, полученная с помощью системы очистки, с удельным электрическим сопротивлением не менее 0,18 МОм · м (обычно изготовители систем очистки воды приводят значение 18 МОм · см).

6.2 Реактивы для пропитки фильтров из кварцевого волокна

6.2.1 Карбонат натрия Na_2CO_3 безводный с массовой долей основного вещества > 99,9 %.

6.2.2 Раствор карбоната натрия концентрацией 2,5 моль/л для пропитки фильтров из кварцевого волокна диаметром 25 мм.

Растворяют 26,5 г Na_2CO_3 (см. 6.2.1) в воде. Количественно переносят раствор в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 мл (см. 7.2.2.1), доводят водой до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

6.2.3 Раствор карбоната натрия концентрацией 1 моль/л для пропитки фильтров из кварцевого волокна диаметром 37 мм.

Растворяют 10,6 г Na_2CO_3 (см. 6.2.1) в воде. Количественно переносят раствор в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 мл (см. 7.2.2.1), доводят водой до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

6.3 Реактивы для ионной хроматографии с химическим подавлением

Примечание — Элюент на основе карбоната/гидрокарбоната натрия, описанный ниже, является примером элюента, который может быть использован с разделительными колонками для определения хлоридов, бромидов и нитратов методом ионной хроматографии с химическим подавлением. Документация, предоставляемая изготовителем колонки, должна содержать информацию о составе элюента, используемого в колонках конкретного типа.

6.3.1 Гидрокарбонат натрия ($NaHCO_3$) с массовой долей основного вещества > 99,5 %.

6.3.2 Исходный раствор карбоната/гидрокарбоната натрия для экстракции и элюирования, содержащий 0,62 моль/л Na_2CO_3 и 0,069 моль/л $NaHCO_3$.

Растворяют 6,6 г карбоната натрия (см. 6.2.1) и 0,58 г гидрокарбоната натрия (см. 6.3.1) в 25 мл воды (см. 6.1) и взбалтывают для перемешивания. Количественно переносят раствор в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 мл (см. 7.2.2.1), доводят до метки водой (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

6.3.3 Раствор карбоната/гидрокарбоната натрия для экстракции и элюирования, содержащий 0,0031 моль/л Na_2CO_3 и 0,00035 моль/л $NaHCO_3$.

Переносят 10 мл исходного раствора карбоната/гидрокарбоната натрия для экстракции и элюирования (см. 6.3.2) в мерную колбу с одной меткой вместимостью 2 л (см. 7.2.2.1), доводят до метки водой (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

6.3.4 Картридж для системы получения элюента.

Картридж для системы получения элюента (см. 7.2.6.2), при ее использовании.

6.4 Реактивы для ионной хроматографии с электронным подавлением

Примечание — Раствор фталевой кислоты и боратно-глюконатный раствор, описанные ниже, являются примерами элюентов, которые могут быть использованы при определении хлоридов, бромидов и нитратов методом ионной хроматографии с электронным подавлением. Документация, предоставляемая изготовителем колонки, должна содержать информацию о составе элюента, используемого в колонках конкретного типа.

6.4.1 Фталевая кислота ($C_8H_6O_4$) с массовой долей основного вещества > 99,5 %.

6.4.2 Ацетонитрил (C_2H_3N) класса чистый для высокоэффективной жидкостной хроматографии.

6.4.3 Метанол (CH_3OH) класса чистый для высокоэффективной жидкостной хроматографии.

6.4.4 Моногидрат гидроксида лития ($LiOH \cdot H_2O$) с массовой долей основного вещества > 99,5 %.

6.4.5 Борная кислота (H_3BO_3) с массовой долей основного вещества > 99,8 %.

6.4.6 Раствор глюконовой кислоты ($C_6H_{12}O_7$) в воде (см. 6.1) с массовой долей *D*-глюконовой кислоты приблизительно 50 %.

6.4.7 Глицерин ($C_3H_8O_3$) с массовой долей основного вещества > 99 %.

6.4.8 Исходный раствор фталевой кислоты для экстракции и элюирования концентрацией 0,1 моль/л в смеси ацетонитрил-метанол с объемным отношением 9:1.

Растворяют 16,6 г фталевой кислоты (см. 6.4.1) в смеси 900 мл ацетонитрила (см. 6.4.2) и 100 мл метанола (см. 6.4.3) в подходящем сосуде вместимостью 1 л и тщательно перемешивают.

6.4.9 Раствор гидроксида лития концентрацией 1 моль/л.

Растворяют 4,2 г моногидрата гидроксида лития (см. 6.4.4) в воде (см. 6.1). Количественно переносят раствор в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 мл (см. 7.2.2.1), доводят до метки водой (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

6.4.10 Раствор фталевой кислоты для экстракции и элюирования с концентрацией, например, 0,005 моль/л и pH 4,2.

Переносят подходящий объем, например 50 мл, раствора фталевой кислоты (см. 6.4.8) в лабораторный стакан вместимостью 1 л и добавляют приблизительно 800 мл воды (см. 6.1). Полученный раствор тщательно перемешивают и доводят его pH до 4,2 раствором гидроксида лития (см. 6.4.9). Переносят раствор в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1 л, доводят до метки водой (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

6.4.11 Исходный боратно-глюконатный раствор для экстракции и элюирования.

Растворяют 17 г борной кислоты (см. 6.4.5), 4,8 г моногидрата гидроксида лития (см. 6.4.4), 8,8 мл раствора глюконовой кислоты (см. 6.4.6) и 62,5 мл глицерина (см. 6.4.7) в воде (6.1). Количественно переносят раствор в мерную колбу с одной меткой вместимостью 500 мл (см. 7.2.2.1), доводят до метки водой (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

6.4.12 Боратно-глюконатный раствор для экстракции и элюирования.

Переносят 15 мл исходного боратно-глюконатного раствора для экстракции и элюирования (см. 6.4.11) и 120 мл ацетонитрила (см. 6.4.2) в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1 л и доводят до метки водой (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

6.5 Стандартные растворы хлорид-, бромид- и нитрат-ионов

6.5.1 Исходный стандартный раствор хлорид-ионов

Используют серийно выпускаемый стандартный раствор с аттестованным значением массовой концентрации, например, 1000 мг/л хлорид-ионов, прослеживаемым к национальным эталонам. Проверяют срок годности или срок хранения раствора.

6.5.2 Исходный стандартный раствор бромид-ионов

Используют серийно выпускаемый стандартный раствор с аттестованным значением массовой концентрации, например, 1000 мг/л бромид-ионов, прослеживаемым к национальным эталонам. Проверяют срок годности или срок хранения раствора.

6.5.3 Исходный стандартный раствор нитрат-ионов

Используют серийно выпускаемый стандартный раствор с аттестованным значением массовой концентрации, например, 1000 мг/л нитрат-ионов, прослеживаемым к национальным эталонам. Проверяют срок годности или срок хранения раствора.

6.5.4 Рабочий стандартный раствор хлорид-, бромид- и нитрат-ионов с массовой концентрацией хлорид-, бромид- и нитрат-ионов 100 мг/л

Аккуратно пипеткой переносят соответствующий объем, например 2 мл, исходного стандартного раствора хлорид-ионов (см. 6.5.1), исходного стандартного раствора бромид-ионов (см. 6.5.2) и исходного стандартного раствора нитрат-ионов (см. 6.5.3) в мерную колбу с одной меткой вместимостью 20 мл[1)] (см. 7.2.2.1), доводят до метки водой (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Свежий раствор готовят каждый месяц.

7 Аппаратура

7.1 Оборудование для отбора проб

7.1.1 Пробоотборники, предназначенные для улавливания вдыхаемой фракции частиц в воздухе, соответствующие ЕН 13205, подходящие для установки в них предварительного фильтра (см. 7.1.2.1) и фильтра для отбора проб (см. 7.1.2.2), разделенных кольцевой прокладкой (см. 7.1.3), изготовленных из материала, не взаимодействующего с кислотами.

В инструкциях по эксплуатации пробоотборника, предоставляемых изготовителем, должно быть указано, каким образом выясняют, являются ли твердые частицы, осевшие на внутренних поверхностях пробоотборника, частью пробы.

Примечания

1 Если в состав пробоотборника включен внутренний кассетный фильтр, то он должен быть изготовлен из материала, не реагирующего с кислотами.

2 К материалам, не реагирующим с кислотами, из которых могут быть изготовлены пробоотборники и внутренние кассетные фильтры, относятся политетрафторэтилен (ПТФЭ) и другие фторированные полимеры, поливинилхлорид (ПВХ), полиэтилен, полипропилен и поликарбонат.

3 В [7] приведены примеры пробоотборников для улавливания вдыхаемой фракции, потенциально соответствующих требованиям ЕН 13205, которые серийно выпускались до 2004 г., включая опубликованные отчеты по их характеристикам.

[1)] Допускается использовать колбы вместимостью 25 мл, при этом необходимо сделать соответствующий пересчет массовой концентрации.

7.1.2 Фильтры диаметром, подходящим для используемых пробоотборников (см. 7.1.1).

7.1.2.1 Фильтры с эффективностью улавливания > 99,5 % для частиц с диффузионным диаметром 0,3 мкм (см. 2.2 ИСО 7708), изготовленные из материала, не реагирующего с HCl, HBr и HNO_3, для использования в качестве предварительных фильтров для удаления мешающих твердых солей.

Руководство по выбору материалов, подходящих для изготовления предварительных фильтров, приведено в разделе В.1.

Если методику измерений, приведенную в настоящем стандарте, предполагается использовать в сочетании с методикой измерений для определения HF и твердых фторидов, установленной в ИСО 21438-3, то предварительный фильтр должен быть изготовлен из материала, который также не реагирует и с HF.

7.1.2.2 Фильтры из кварцевого волокна, пропитанные раствором карбоната натрия, используемые для улавливания летучих неорганических кислот, например фильтры диаметром 25 мм, пропитанные 200 мкл раствора карбоната натрия (см. 6.2.2) концентрацией 2,5 моль/л, либо фильтры диаметром 37 мм, пропитанные 500 мкл раствора карбоната натрия (см. 6.2.3) концентрацией 1 моль/л (см. [8] и [9]).

Руководство по выбору материалов, подходящих для изготовления фильтров для улавливания, приведено в разделе В.2.

7.1.3 Кольцевая прокладка подходящего диаметра для использования в пробоотборниках (см. 7.1.1), для разделения предварительных фильтров (см. 7.1.2.1) и фильтров для улавливания (см. 7.1.2.2), изготовленная из инертного материала, не реагирующего с кислотами и не адсорбирующего их, например полипропиленовые кольца или сетки, покрытые ПТФЭ.

7.1.4 Побудители расхода, регулируемые и обеспечивающие поддержание выбранного расхода (см. 9.1.1.2) в течение всего периода отбора проб (см. 9.1.2) с отклонением от номинального значения не более ±5 %.

Побудитель расхода для индивидуального отбора проб должен быть прикреплен к одежде работника таким образом, чтобы в ходе отбора проб он не мешал его обычной производственной деятельности.

Побудитель расхода должен выполнять как минимум следующие функции:

- автоматический контроль, с помощью которого поддерживается постоянный расход в случае изменения противодавления;
- либо индикацию неисправностей, которая после завершения отбора проб показывает, что поток воздуха уменьшался или прерывался во время отбора проб; или автоматическое выключение, останавливающее побудитель расхода, если поток уменьшался или прекращался;
- приспособление для регулировки расхода так, чтобы его можно было проводить только с помощью специального инструмента (например, отвертки) или требующее специальных знаний (например, программного обеспечения), чтобы предотвратить случайную переустановку расхода во время отбора проб.

Также рекомендуется использовать интегральный таймер.

Примечание — Для поддержания расхода в заданных пределах может потребоваться побудитель расхода с его стабилизацией.

В ЕН 1232 [2] и ЕН 12919 [10] установлены следующие требования к характеристикам побудителей расхода:

- пульсация расхода не должна превышать 10 %;
- расход, установленный в пределах номинального диапазона, должен оставаться в пределах ±5 % первоначального значения при увеличении противодавления;
- в пределах диапазона температуры окружающего воздуха от 5 °С до 40 °С расход, измеренный в рабочих условиях, должен оставаться в пределах ±5 % расхода при 20 °С;
- время непрерывной работы должно быть не менее 2 ч, рекомендуемое 8 ч;
- расход должен быть в пределах ±5 % первоначального значения в течение всего времени непрерывной работы.

Если побудитель расхода используют при условиях, отличающихся от условий, установленных в ЕН 1232 [2] и/или ЕН 12919 [10], то необходимо обеспечить соответствие его характеристик приведенным требованиям. Например, при отрицательных температурах окружающего воздуха необходимо создавать такие условия, чтобы побудитель расхода оставался теплым.

7.1.5 Расходомер портативный с погрешностью измерения объемного расхода (см. 9.1.1.2) в пределах ±5 %.

Градуировка расходомера должна быть проверена по рабочему эталону, т. е. по расходомеру, точность которого прослеживается к национальному эталону. При необходимости (см. 9.1.3) регистрируют температуру и атмосферное давление, при которых проводили проверку градуировки.

Рекомендуется использовать расходомер с погрешностью измерения объемного расхода в пределах ±2 % или лучше.

7.1.6 Вспомогательное оборудование

7.1.6.1 Гибкие шланги подходящего диаметра для обеспечения герметичного соединения пробоотборников (см. 7.1.1) с побудителями расхода (см. 7.1.4).

7.1.6.2 Пояса или ремни, с помощью которых можно удобно фиксировать побудители расхода для индивидуального отбора проб (за исключением тех случаев, когда они достаточно малы и помещаются в кармане работника).

7.1.6.3 Пинцет, изготовленный из пластика или с наконечниками из ПТФЭ, для установки и выемки фильтров из пробоотборников (см. 9.2.2 и 10.1.2.1).

7.1.6.4 Термометр со шкалой измерения от 0 °С до 50 °С с ценой деления не более 1 °С для измерения температуры окружающей среды, используемый при необходимости (см. 9.1.3). В случае применения при температуре ниже нуля следует использовать термометр с соответствующим диапазоном измерений.

7.1.6.5 Барометр для измерения атмосферного давления, используемый при необходимости (см. 9.1.3).

7.2 Лабораторное оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и, в частности, следующие средства.

Примечание — Предпочтительно использовать одноразовую пластиковую лабораторную посуду вместо стеклянной.

Хлориды, нитраты и, в меньшей степени, бромиды присутствуют повсеместно в окружающей среде, а наличие хлоридов в особенности может привести к их завышенному содержанию в холостых пробах. Перед использованием проверяют всю одноразовую пластиковую лабораторную посуду на предмет загрязнения хлоридами, нитратами и бромидами, а многократно используемое лабораторное оборудование тщательно очищают.

7.2.1 Одноразовые перчатки, непромокаемые, для исключения возможности внесения загрязнения с рук и для защиты их от контакта с ядовитыми и агрессивными веществами. Подходящими являются перчатки из ПВХ.

7.2.2 Стеклянная лабораторная посуда, изготовленная из боросиликатного стекла 3.3, соответствующего требованиям ИСО 3585, очищенная водой (см. 6.1) перед использованием (или с применением подходящего моющего средства с помощью лабораторной моющей машины и затем тщательно ополоснутая водой).

7.2.2.1 Мерные колбы с одной меткой вместимостью от 10 мл до 2 л, соответствующие требованиям ИСО 1042.

7.2.2.2 Пипетки с одной меткой, соответствующие требованиям ИСО 648.

7.2.3 Пластиковая лабораторная посуда

7.2.3.1 Мерные колбы с одной меткой вместимостью от 10 мл до 1 л.

7.2.3.2 Сосуды с завинчивающейся крышкой подходящей вместимости, например 20 мл.

7.2.3.3 Лабораторные стаканы подходящей вместимости, например 50 мл.

7.2.3.4 Градуированные пробирки для центрифуги подходящей вместимости, например 15 мл с крышками.

7.2.3.5 Одноразовые фильтры из ПТФЭ номинальной тонкостью фильтрации 0,45 мкм для использования в ионной хроматографии.

7.2.3.6 Одноразовые шприцы подходящей вместимости, например от 2 или 5 мл, с наконечником типа Люэра для использования с одноразовыми фильтрами (см. 7.2.3.5).

7.2.3.7 Картриджи с катионообменной смолой, подходящие для удаления карбонат-ионов из растворов, анализируемых методом ионной хроматографии с электронным подавлением.

7.2.3.8 Установка для фильтрования под вакуумом (или эквивалентная) для применения с картриджами с катионообменной смолой (7.2.3.7).

7.2.3.9 Виалы для автоматического пробоотборника хроматографа подходящей вместимости, например от 1,5 до 2 мл.

7.2.4 Плунжерные объемно-дозирующие устройства вместимостью от 10 мкл до 5 мл, соответствующие требованиям ИСО 8655-1 и испытанные в соответствии с ИСО 8655-6, в том числе автоматические пипетки (пипетторы), соответствующие требованиям ИСО 8655-2, в качестве заменителей пипеток с одной меткой (см. 7.2.2.2), используемых для приготовления стандартных и градуировочных растворов и разбавления проб.

7.2.5 Ультразвуковая ванна, предпочтительно с таймером, пригодная для использования в методе ультразвуковой экстракции для извлечения HCl, HBr и HNO_3 и для дегазации элюентов.

7.2.6 Ионный хроматограф с компонентами, перечисленными в 7.2.6.1—7.2.6.10 включительно. Компоненты и гибкие шланги, находящиеся в контакте с раствором пробы или элюентом, должны по возможности быть изготовлены из инертных материалов, например полиэфирэфиркетона (ПЭЭК).

7.2.6.1 Побудитель расхода, обеспечивающий постоянный расход жидкости в диапазоне от 0,1 до 5 мл/мин при давлении от 15 до 150 МПа.

7.2.6.2 Система получения элюента, подходящего для использования с выбранной разделительной колонкой (см. 7.2.6.5), в качестве альтернативы использованию вручную приготовленного элюента.

7.2.6.3 Система ввода проб, имеющая небольшой мертвый объем и неметаллический кран, снабженный дозирующей петлей вместимостью до 500 мкл, для введения раствора пробы в поток элюента.

7.2.6.4 Защитная колонка, размещенная перед разделительной колонкой (см. 7.2.6.5) для ее защиты от загрязнения твердыми частицами или взаимодействия с сильно адсорбирующимися органическими соединениями, находящимися в растворе пробы.

7.2.6.5 Разделительная колонка

7.2.6.5.1 Разделительная колонка для ионной хроматографии с химическим подавлением, заполненная высокоемким пелликулярным полимерным анионообменником, подходящим для отделения хлорид-, бромид- и нитрат-ионов от других неорганических анионов.

7.2.6.5.2 Разделительная колонка для ионной хроматографии с электронным подавлением, заполненная силикагелем или органическими полимерами, подходящими для отделения хлорид-, бромид- и нитрат-ионов от других неорганических анионов.

7.2.6.6 Модуль подавления для ионной хроматографии с химическим подавлением, подходящий для использования с разделительной колонкой (см. 7.2.6.5.1).

7.2.6.7 Детектор по электропроводности, проточного типа, с ячейкой небольшого объема, с неметаллической газовой линией.

Примечание — Детектор по электропроводности может быть использован в ионной хроматографии как с химическим, так и с электронным подавлением.

7.2.6.8 УФ-Вид детектор проточного типа, с ячейкой небольшого объема.

Примечание — УФ-Вид детектор может быть использован в ионной хроматографии с электронным подавлением для получения обратного УФ-спектра.

7.2.6.9 Регистратор данных, интегратор или компьютер, совместимый с выходным сигналом детектора, обеспечивающий регистрацию отклика детектора как функцию времени, для измерения высоты или площади пиков. Рекомендуется использовать автоматическую систему регистрации данных.

7.2.6.10 Емкость для элюента, представляющая собой сосуд, подходящий для хранения элюента или воды (см. 6.1), используемой для получения элюента (см. 7.2.6.2).

7.2.7 pH-метр.

8 Оценка воздействия, связанного с характером трудового процесса

8.1 Основные положения

Положения настоящего стандарта относятся к индивидуальному и стационарному (area) отборам проб. Положения по разработке методик оценки и выполнения измерений приведены в соответствующих международных, европейских или национальных стандартах (например, EH 482 [6], EH 689 [11], ASTM E 1370 [12]).

8.2 Индивидуальный отбор проб

Воздействие HCl, HBr и HNO_3 на работников обычно определяется путем индивидуального отбора проб, т. к. содержание HCl, HBr и HNO_3 в зоне дыхания может отличаться от их фонового содержания в воздухе рабочей зоны.

8.3 Стационарный отбор проб

Стационарный отбор проб проводят при необходимости для оценки воздействия на работников в ситуациях, когда невозможно провести индивидуальный отбор проб (см. примечание к 9.1.2.1 в качестве примера такой ситуации); для оценки фонового содержания HCl, HBr и HNO_3 в воздухе рабочей зоны с целью определения эффективности вентиляции; или для получения информации относительно местоположения и интенсивности источника выделения.

8.4 Выбор условий и схема измерений

8.4.1 Общие положения

8.4.1.1 Пробы следует отбирать таким образом, чтобы не нарушать производственную деятельность работника и обеспечить получение в нормальных рабочих условиях представительных проб, совместимых с методом анализа.

8.4.1.2 При выборе способа отбора проб следует принимать во внимание практические вопросы, такие как особенность цели измерений, периодичность и продолжительность специфической трудовой деятельности.

8.4.2 Предварительные измерения для определения изменчивости массовой концентрации во времени и/или пространстве

Предварительные определения изменений массовой концентрации во времени и/или пространстве проводят для:

- получения информации о вероятном профиле массовой концентрации химических веществ;
- идентификации мест и периодов с повышенным воздействием;
- получения информации о местонахождении и интенсивности источника выделения;
- оценки эффективности вентиляции и других технических мероприятий.

8.4.3 Предварительные измерения усредненной по времени массовой концентрации и измерения в наихудшем случае

8.4.3.1 Предварительные измерения усредненной по времени массовой концентрации проводятся для получения приблизительной информации об уровне воздействия, на основании которой делают вывод о существовании и серьезности проблемы. Их также можно использовать для определения того, является ли воздействие значительно ниже или значительно выше предельно допустимого значения.

8.4.3.2 Предварительные измерения усредненной по времени массовой концентрации обычно проводят на начальных стадиях наблюдений для оценки эффективности мер контроля. Отбор проб может проводиться во время характерных рабочих операций для получения четкой информации об уровне и профиле воздействия, либо его можно проводить в наихудшем случае.

Примечание — Результаты предварительного измерения усредненной по времени массовой концентрации позволяют четко идентифицировать рабочие операции, во время которых происходит максимальное воздействие, такие измерения обычно называют «измерениями в наихудшем случае».

8.4.4 Измерения вблизи источника загрязняющих веществ

Измерения вблизи источника загрязняющих веществ проводят для получения информации относительно его местоположения и интенсивности. Совместно с другой информацией они могут способствовать исключению предполагаемого источника загрязняющих веществ, как вносящего существенный вклад в общее воздействие.

8.4.5 Измерения для сравнения с предельно допустимыми значениями и периодические измерения

8.4.5.1 Измерения для сравнения с предельно допустимыми значениями

8.4.5.1.1 Измерения для сравнения с предельно допустимыми значениями проводят для получения точной и достоверной информации или прогнозирования усредненной по времени массовой концентрации определенного химического вещества во вдыхаемом воздухе (см. ЕН 482 [6]).

8.4.5.1.2 При проведении измерений для сравнения с предельно допустимыми значениями, установленными для кратковременного воздействия, время отбора проб должно по возможности максимально соответствовать регламентированному периоду, составляющему обычно 15 мин.

8.4.5.1.3 При проведении измерений для сравнения с предельно допустимыми значениями, установленными для долговременного воздействия, пробы отбирают в течение всей рабочей смены, если это практически осуществимо, либо в течение нескольких характерных рабочих операций (формула для вычисления минимальной продолжительности отбора проб приведена в 9.1.2.1).

Примечание — Наиболее точную оценку долговременного воздействия получают при отборе проб в течение всей рабочей смены, однако часто это бывает практически неосуществимо (например, из-за перегрузки фильтра).

8.4.5.2 Периодические измерения

Периодические измерения выполняют для определения того, изменились ли условия воздействия после проведения измерений для сравнения с предельно допустимыми значениями или для определения того, что меры контроля остаются эффективными.

9 Отбор проб

9.1 Предварительное рассмотрение

9.1.1 Выбор и использование пробоотборников

9.1.1.1 Выбирают пробоотборники (см. 7.1.1), предназначенные для улавливания вдыхаемой фракции частиц в воздухе, как описано в ИСО 7708.

По возможности выбираемые пробоотборники должны быть изготовлены из токопроводящего материала, поскольку пробоотборники, изготовленные из непроводящего материала, имеют электростатические свойства, которые могут оказать влияние на представительность отбора проб.

9.1.1.2 Используют пробоотборники при скорости потока воздуха, установленной в соответствии с инструкциями изготовителя. Подробная информация приведена в [7].

9.1.2 Продолжительность отбора проб

9.1.2.1 Продолжительность отбора проб выбирают в соответствии с целью измерения (см. 8.4), достаточную для определения HCl, HBr и HNO_3 с допустимой неопределенностью (см. 3.5.8) при уровне значимости, принятой в области промышленной гигиены. Например, вычисляют минимальную продолжительность отбора проб, t_{min}, мин, при которой будет отобрано количество HCl, HBr и HNO_3, превышающее нижний предел диапазона измерений метода анализа, если массовая концентрация этих кислот в исследуемом воздухе кратна предельно допустимому значению (т. е. составляет 0,1 предельно допустимого значения, средневзвешенного за 8 ч или 0,5 предельно допустимого значения, установленного для кратковременного регламентируемого периода) по формуле

$$t_{min} = \frac{m_{lower}}{q_V \cdot k \cdot \rho_{LV}},$$

где t_{min} — минимальная продолжительность отбора проб, мин;

m_{lower} — нижний предел диапазона измерений метода анализа, мкг;

q_V — заданный расход воздуха в пробоотборнике, л/мин;

k — соответствующий коэффициент при предельно допустимом значении (т. е. 0,1 для предельно допустимого значения, средневзвешенного за 8 ч, или 0,5 для предельно допустимого значения, установленного для кратковременного регламентируемого периода);

ρ_{LV} — предельно допустимое значение массовой концентрации, мг/м^3.

Примечание — Если минимальной продолжительности отбора проб недостаточно для отбора количества вещества, необходимого в соответствии с заданной целью измерений, то устанавливают более высокий расход через пробоотборник.

9.1.2.2 При ожидаемом высоком содержании HCl, HBr и HNO_3 выбирают продолжительность отбора проб, исключающую возможность перегрузки фильтра для отбора проб твердыми частицами.

9.1.2.3 При ожидаемом высоком содержании твердых частиц аэрозоля выбирают продолжительность отбора проб, исключающую возможность перегрузки предварительного фильтра твердыми частицами.

9.1.3 Влияние температуры и давления

9.1.3.1 Влияние температуры и давления на измерение расхода

Выясняют по руководству по эксплуатации, зависит ли измеренное расходомером (см. 7.1.5) значение объемного расхода от температуры и давления. Если различие между температурой окружающей среды и атмосферным давлением во время градуировки расходомера и во время отбора проб достаточно большое и может привести к погрешности измерения расхода, превышающей ±5 %, то необходимо введение поправки. Для этого измеряют и записывают температуру окружающей среды и атмосферное давление, при которых была проверена градуировка расходомера (см. 7.1.5.), и измеряют и записывают

температуру окружающей среды и атмосферное давление в начале и конце отбора проб (см. 9.4.1 и 9.4.2).

Примечание — Пример введения поправки на температуру и давление в показание расходомера постоянного перепада давления с переменной площадью сечения приведен в разделе А.1 (приложение А).

9.1.3.2 Представление результатов измерений

Устанавливают, необходимо ли приведение массовой концентрации HCl, HBr и HNO_3 в воздухе к стандартным условиям (см. [13]). Если это необходимо, то измеряют и записывают атмосферное давление и температуру окружающей среды в начале и по окончании отбора проб (см. 9.4.1 и 9.4.2) и вводят необходимую поправку, вычисленную по формуле, приведенной в А.2.

Примечание — Массовую концентрацию HCl, HBr и HNO_3 в воздухе обычно определяют при реальных условиях окружающей среды (температуре и атмосферном давлении) в рабочей зоне.

9.1.4 Обращение с фильтрами для отбора проб

Для снижения риска повреждения или загрязнения с предварительными фильтрами (см. 7.1.2.1), фильтрами для отбора проб (см. 7.1.2.2) и уплотнительными кольцами (см. 7.1.3) работают только с помощью пинцета (см. 7.1.6.3) в чистом помещении с минимальным содержанием HCl, HBr и HNO_3 в воздухе.

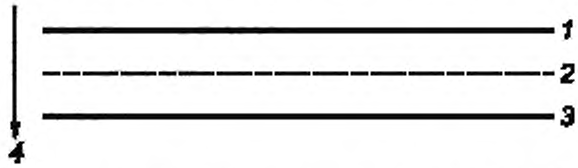
9.2 Подготовка к отбору проб

9.2.1 Очистка пробоотборников

Пробоотборники (см. 7.1.1) очищают перед использованием, за исключением используемых одноразовых кассетных пробоотборников. Разбирают пробоотборники, выдерживают в растворе моющего средства, тщательно промывают водой (см. 6.1), вытирают впитывающей тканью и дают окончательно высохнуть перед сборкой. В качестве альтернативы используют лабораторную моющую машину.

9.2.2 Установка фильтров в аэрозольные пробоотборники

В чистый пробоотборник (см. 9.2.1) вставляют сначала фильтр для отбора проб (см. 7.1.2.2), затем предварительный фильтр (см. 7.1.2.1) и разделяют фильтры уплотнительным кольцом (см. 7.1.3). Убеждаются в том, что расположение фильтров обеспечивает прохождение отбираемого воздуха сначала через предварительный фильтр, а затем через фильтр для отбора проб (см. рисунок 1). Маркируют каждый пробоотборник уникальным способом, чтобы его можно было идентифицировать, и герметично закрывают защитной крышкой или заглушкой для предотвращения загрязнения.



1 — предварительный фильтр; *2* — уплотнительное кольцо, *3* — фильтр для отбора проб, *4* — направление потока воздуха через пробоотборник

Рисунок 1 — Порядок расположения фильтров

9.2.3 Установка объемного расхода

Установку объемного расхода осуществляют в чистом помещении с минимальным содержанием HCl, HBr и HNO_3.

Соединяют каждый пробоотборник с установленным фильтром (см. 9.2.2) с побудителем расхода (см. 7.1.4), используя гибкий шланг (см. 7.1.6.1), и убеждаются в отсутствии утечек. С каждого пробоотборника снимают защитную крышку или вынимают пробку, включают побудитель расхода, присоединяют расходомер (см. 7.1.5) к входному(ым) отверстию(ям) пробоотборника и устанавливают требуемый объемный расход (см. 9.1.1.2). Выключают побудитель расхода и закрывают пробоотборник крышкой или пробкой для предотвращения попадания загрязняющих веществ при транспортировании к месту отбора проб.

При необходимости перед установкой объемного расхода дают побудителю расхода выйти на рабочий режим.

9.2.4 Холостые пробы для условий применения

Для отбора холостой пробы для условий применения используют один чистый пробоотборник с неиспользуемым установленным фильтром из каждой подготовленной серии, состоящей из десяти пробоотборников. Общее число холостых проб для условий применения должно быть не менее трех. На месте отбора, при транспортировании и хранении с этими пробоотборниками обращаются так же, как с пробоотборниками для отбора проб, за исключением самого процесса отбора проб (через фильтр не прокачивают воздух).

9.3 Место отбора проб

9.3.1 Индивидуальный отбор проб

9.3.1.1 Размещают пробоотборник в зоне дыхания работника так близко к его рту и носу, насколько это практически осуществимо, например прикрепляют к воротнику. Побудитель расхода закрепляют на одежде работника таким образом, чтобы он не мешал его производственной деятельности, например с помощью поясничного ремня (см. 7.1.6.2) или помещают его в карман.

9.3.1.2 Рассматривают, влияет ли характер рабочего процесса на различие между фактическим воздействием HCl, HBr и HNO_3 на работника, которое определяют при помощи пробоотборника, прикрепленного к воротнику, и их содержанием в воздухе. При необходимости принимают специальные меры, чтобы прикрепить пробоотборник максимально близко к носу и рту работника.

9.3.2 Стационарный отбор проб

9.3.2.1 Если стационарный отбор проб проводят для оценки воздействия на работника в случае, когда индивидуальный отбор проб невозможен, то пробоотборник размещают в непосредственной близости от работника на высоте его дыхания. Если есть сомнения, то место отбора проб выбирают в точке, где риск воздействия наибольший.

9.3.2.2 Если стационарный отбор проб проводят для оценки фонового содержания HCl, HBr и HNO_3 в рабочей зоне, то выбирают место отбора проб достаточно удаленное от рабочих процессов, чтобы HCl, HBr и HNO_3 от источников выделения не оказывали непосредственного влияния на результаты измерений.

9.4 Отбор проб

9.4.1 Если все подготовлено к отбору проб, то с пробоотборника снимают защитную крышку или вынимают пробку и включают побудитель расхода. Регистрируют значения времени и объемного расхода в начале отбора проб. Если побудитель расхода оснащен интегральным таймером, то проверяют установку нуля. При необходимости (см. 9.1.3) измеряют температуру окружающей среды и атмосферное давление в начале отбора проб при помощи термометра (см. 7.1.6.4) и барометра (см. 7.1.6.5) и записывают полученные значения.

Примечание — Если температура и давление в месте отбора проб отличаются от температуры и давления при установке объемного расхода (см. 9.2.3), то объемный расход может измениться и потребуется переустановка расхода перед началом отбора проб.

9.4.2 По окончании отбора проб (см. 9.1.2) регистрируют время и вычисляют продолжительность отбора проб. Проверяют показания индикатора неисправностей и/или интегрального таймера, при его наличии, и, если очевидно, что побудитель расхода не работал должным образом в течение всего периода отбора проб, пробу бракуют. Измеряют объемный расход по окончании отбора проб при помощи расходомера (см. 7.1.5) и записывают полученное значение. При необходимости (см. 9.1.3) измеряют температуру окружающей среды и атмосферное давление по окончании отбора проб при помощи термометра (см. 7.1.6.4) и барометра (см. 7.1.6.5) и записывают полученные значения.

9.4.3 Регистрируют все необходимые данные о пробе и процессе отбора проб (см. раздел 13). Вычисляют средний объемный расход путем усреднения значений объемного расхода в начале и конце отбора проб и при необходимости (см. 9.1.3) вычисляют средние значения температуры окружающей среды и атмосферного давления. Вычисляют объем отобранного воздуха в литрах при температуре окружающей среды и атмосферном давлении умножением среднего значения расхода, в литрах в минуту, на продолжительность отбора проб в минутах.

9.5 Транспортирование проб

9.5.1 Пробоотборники с внутренним кассетным фильтром

Для пробоотборников с внутренним кассетным фильтром, из каждого пробоотборника вынимают кассетный фильтр и закрывают его крышкой или зажимом для транспортирования.

9.5.2 Одноразовые пробоотборники кассетного типа

Если пробы отобраны в одноразовые пробоотборники кассетного типа, то их транспортируют в лабораторию в этих пробоотборниках.

9.5.3 Транспортирование проб в лабораторию

9.5.3.1 Пробы (см. 9.5.1, 9.5.2) для предотвращения их повреждения транспортируют в лабораторию в маркированном контейнере, предназначенном для перевозки проб.

9.5.3.2 Гарантируют, что сопроводительная документация к пробам пригодна для установления последовательности действий по обеспечению сохранности проб (например, см. ASTM D 4840 [14]).

9.5.3.3 После отбора проб до начала анализа хранят внутренний кассетный фильтр или пробоотборник не менее 4 дней для достижения равновесия [9].

10 Анализ

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — При проведении анализа используют подходящие средства индивидуальной защиты (в том числе подходящие перчатки, защитную маску или очки).

10.1 Приготовление анализируемых и градуировочных растворов

10.1.1 Выбор раствора для экстракции

Определяют, какой использовать растворитель: воду (см. 6.1) или элюент (см. 6.3.3, 6.4.10 или 6.4.12 в зависимости от методики анализа и типа используемой разделительной колонки) для приготовления анализируемых растворов для определения HCl, HBr или HNO_3.

10.1.2 Приготовление анализируемых растворов

10.1.2.1 Открывают кассетные фильтры или пробоотборники (см. 9.5) и переносят фильтр для отбора проб в отдельный маркированный сосуд с навинчивающейся крышкой (см. 7.2.3.2) или лабораторный стакан (см. 7.2.3.3) с помощью чистого пинцета (см. 7.1.6.3). Придерживаются такой же методики для фильтров для холостой пробы (см. 9.2.4).

Если требуется совместный анализ с твердыми частицами, оставляют предварительный фильтр и пробоотборник.

10.1.2.2 Аккуратно пипеткой добавляют, например, 10 мл раствора для экстракции (см. 10.1.1) в каждый лабораторный стакан или сосуд с навинчивающейся крышкой.

10.1.2.3 Осторожно вращают стаканы для перемешивания их содержимого, следя за тем, чтобы фильтры оставались погруженными в жидкость. Рекомендуется обработать стаканы в течение 15 мин в ультразвуковой ванне (см. 7.2.5).

10.1.2.4 Оставляют фильтры погруженными в раствор в течение 1 часа при комнатной температуре, вращая или встряхивая их время от времени. В случае обработки ультразвуком, как рекомендовано в 10.1.2.3, этот шаг можно пропустить.

10.1.2.5 Для подготовки раствора к анализу методом ионной хроматографии с подавлением фильтруют часть каждого исследуемого раствора через фильтр из ПТФЭ (см. 7.2.3.5), например, с использованием одноразового фильтра (см. 7.2.3.6), перенося каждый фильтрат в отдельную маркированную виалу автоматического пробоотборника хроматографа (см. 7.2.3.9).

10.1.2.6 Для подготовки анализируемых растворов к анализу методом ионной хроматографии с электронным подавлением пропускают каждую часть исследуемого раствора объемом, например, 2 мл через картридж на основе катионообменной смолы (см. 7.2.3.7) для удаления карбонат-ионов.

10.1.3 Приготовление градуировочных растворов

Приготовляют как минимум пять градуировочных растворов со значениями массовой концентрации хлорид-, бромид- и нитрат-ионов, распределенными в диапазоне от 0,4 до 4 мг/л. Аккуратно пипеткой переносят соответствующий объем рабочего стандартного раствора хлорид-, бромид- и нитрат-ионов (см. 6.5.4) в отдельные маркированные мерные колбы с одной меткой (см. 7.2.3.1) или откалиброванные центрифужные пробирки (см. 7.2.3.4), доводят до метки водой (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Свежие градуировочные растворы готовят ежедневно.

Примечание — Если необходимо, чтобы матрицы градуировочных растворов совпадали, то перед добавлением растворителя до метки, в них может быть добавлен соответствующий объем исходного раствора для экстракции или элюента.

10.1.3.1 В случае ионной хроматографии с электронным подавлением пропускают часть каждого раствора объемом, например, 2 мл через картридж на основе катионообменной смолы (см. 7.2.3.7) для удаления карбонат-ионов.

10.2 Хроматографический анализ

10.2.1 Настройка прибора

10.2.1.1 Настраивают ионный хроматограф в соответствии с инструкциями изготовителя.

10.2.1.2 Устанавливают соответствующий объем петли для ввода пробы.

10.2.1.3 Настраивают детектор для измерения в соответствующем диапазоне.

10.2.1.4 Подбирают расход элюента (см. 6.3.3, 6.4.10 и 6.4.12), подходящий для используемой колонки.

10.2.1.5 Подбирают соответствующий расход регенерирующего раствора.

10.2.2 Проведение анализа

10.2.2.1 Вводят градуировочные растворы (см. 10.1.3) в ионный хроматограф в порядке увеличения их массовой концентрации и определяют площади пиков по хлорид-, бромид- и нитрат-ионам для каждого градуировочного раствора.

10.2.2.2 Используют программное обеспечение хроматографа для получения градуировочной функции, используя линейную регрессию. Повторяют градуировку, если коэффициент детерминации r^2 составляет не более 0,999.

Примечание — Если $r^2 < 0,999$, то возможно, что удаление одной ошибочной градуировочной точки и повторная обработка данных даст приемлемую градуировочную функцию.

10.2.2.3 Вводят холостые растворы и анализируемые растворы проб (см. 10.1.2) в ионный хроматограф и проводят измерения для каждого раствора. Для определения массовой концентрации хлорид-, бромид- и нитрат-ионов, в миллиграммах на литр, используют сохраненную в памяти прибора градуировочную функцию (см. 10.2.2.2).

10.2.2.4 Анализируют градуировочный холостой раствор и градуировочный раствор с массовой концентрацией, соответствующей средней части диапазона измерений после начальной градуировки и после анализа каждых десяти анализируемых растворов. Если измеренное значение массовой концентрации хлорид-, бромид- и нитрат-ионов при введении градуировочного холостого раствора находится выше предела обнаружения метода, определенного в соответствии с 10.3.2, или если измеренная массовая концентрация хлорид-, бромид- и нитрат-ионов при проверке градуировки изменилась более, чем на ±5 %, то выполняют одно из следующих корректирующих действий. Либо с помощью программного обеспечения прибора корректируют изменение чувствительности (используя средства корректировки углового коэффициента), либо временно прекращают анализ и проводят повторную градуировку. В любом случае повторно проводят анализ растворов, которые были проанализированы в то время, когда имело место изменение чувствительности, или, если это невозможно, проводят повторную обработку данных для учета изменения чувствительности.

10.2.2.5 Анализируют растворы холостых реактивов и растворы лабораторных холостых проб, как указано в 10.4.1.1, и растворы для контроля качества по 10.4.2.1, а результаты анализа используют для контроля характеристик метода в соответствии с 10.4.1.2 и 10.4.2.2.

10.2.2.6 Если обнаружено, что значение массовой концентрации хлорид-, бромид- и нитрат-ионов выходит за верхнюю границу линейного участка градуировочной функции, то разбавляют анализируемые растворы для того, чтобы результаты попадали в область линейности градуировочной функции и повторяют анализ. При разбавлении растворов добавляют необходимый объем раствора для экстракции (см. 10.1.1), чтобы разбавленные анализируемые растворы и градуировочные растворы совпадали по матрице, и записывают коэффициент разбавления.

Примечание — При работе с пробами, в которых ожидается очень высокое содержание хлорид-, бромид- и нитрат-ионов, может потребоваться разбавление анализируемых растворов перед проведением первого анализа.

10.3 Оценка пределов обнаружения и количественного определения

10.3.1 Оценка инструментальных пределов обнаружения

10.3.1.1 Оценивают инструментальные пределы обнаружения хлорид-, бромид- и нитрат-ионов в условиях проведения анализа в соответствии с процедурой по 10.3.1.2 и 10.3.1.3 и повторяют эти действия при любых значительных изменениях этих условий.

Примечание — Инструментальный предел обнаружения используют для идентификации изменений характеристик, но он не является пределом обнаружения метода (см. [15]). Инструментальный предел обнаружения чаще всего ниже, чем предел обнаружения метода, поскольку в нем учитывают только изменчивость отдельных показаний прибора; при измерениях, выполненных для одного раствора, не учитывают вклады в изменчивость, обусловленные матрицей или пробой.

10.3.1.2 Приготовляют анализируемый раствор с содержанием хлорид-, бромид- и нитрат-ионов, близким к инструментальным пределам их обнаружения, разбавляя рабочий стандартный раствор (см. 6.5.4), применяя соответствующий коэффициент разбавления.

10.3.1.3 Проводят не менее десяти измерений анализируемого раствора и вычисляют инструментальный предел обнаружения для хлорид-, бромид- и нитрат-ионов, равный утроенному стандартному отклонению среднего значения концентрации аналита в пробе.

10.3.2 Оценка пределов обнаружения и количественного определения метода

10.3.2.1 Оценивают предел обнаружения метода и предел количественного определения в условиях проведения анализа в соответствии с процедурой, установленной в 10.3.2.2 и 10.3.2.3 (основанной на подходе, описанном в [16]), и повторяют действия при значительном изменении условий проведения анализа.

10.3.2.2 Приготовляют не менее десяти фильтров для отбора проб (см. 7.1.2.2) с хлорид-, бромид- и нитрат-ионами в количестве, близком к ожидаемому пределу обнаружения метода, например 1 мкг хлорид-, бромид- и нитрат-ионов, путем нанесения на каждый фильтр 0,01 мл раствора, приготовленного путем разбавления рабочего стандартного раствора (см. 6.5.4) с соответствующим коэффициентом разбавления. Приготовляют анализируемые растворы путем растворения проб по методике, используемой для приготовления анализируемых растворов пробы (см. 10.1.2).

10.3.2.3 Проводят измерения на ионном хроматографе анализируемых растворов, полученных для каждого фильтра с введенным аналитом (см. 10.3.2.2), и вычисляют предел обнаружения метода, равный утроенному стандартному отклонению среднего значения концентрации аналита в пробе, и предел количественного определения, равный десятикратному стандартному отклонению среднего значения концентрации аналита в пробе.

Примечание — В качестве альтернативы может быть использована процедура оценки предела обнаружения метода, заключающаяся в анализе проб, полученных на основе фильтров с введенным аналитом, с содержанием аналита, близким к предполагаемому значению предела обнаружения (см. [15]).

10.4 Контроль качества

10.4.1 Холостые реактивы и холостые лабораторные пробы

10.4.1.1 Выполняют в отношении холостых реактивов (см. 3.4.8) и лабораторных холостых проб (см. 3.4.6) все процедуры подготовки и анализа проб для того, чтобы определить, не происходит ли загрязнение проб при проведении работ в лаборатории. Приготовляют и анализируют растворы холостых реактивов и лабораторных холостых проб как минимум по одному на партию фильтров и реактивов или одному на каждые 20 проб.

10.4.1.2 Если результаты измерений для холостых реактивов и/или лабораторных холостых проб значительно выше ожидаемых, основанных на прошлом опыте, то выясняют, могут ли быть внесены загрязняющие вещества в процессе лабораторной деятельности и/или привнесены с фильтров, используемых для отбора проб, и предпринимают соответствующие корректирующие действия по предотвращению внесения загрязняющих веществ.

10.4.2 Растворы для контроля качества

10.4.2.1 Для оценки точности метода для серии проб, выраженной через отношение извлеченного количества аналита к истинному количеству введенного аналита, в процентах, выполняют все процедуры подготовки и анализа в отношении проб с введенным аналитом и дублирующих проб. Пробы с введенным аналитом и дублирующие пробы приготовляют на основе фильтров, на которые были добавлены хлорид-, бромид- и нитрат-ионы в известных количествах. (Это может быть выполнено путем введения рабочих стандартных растворов известного объема в количествах, соответствующих линейному динамическому диапазону прибора. Исходные стандартные растворы, используемые для приготовления рабочего стандартного раствора, содержащего хлорид-, бромид- и нитрат-ионы, и градуировочные растворы, должны быть получены от разных изготовителей.) Приготовляют и анализируют растворы для контроля качества как минимум по одному на партию фильтров и реактивов или как минимум по одному на каждые 20 проб.

10.4.2.2 Контролируют выполнение метода путем построения контрольных карт для извлечений, в процентах, и для относительных разностей между пробами с введенными аналитами и дублирующими, в процентах. Если результаты контроля качества указывают на то, что характеристики метода выходят за контрольные пределы, то исследуют возможные причины этого, выполняют соответствующие корректирующие действия и при необходимости повторяют анализ. Общее руководство по применению контрольных карт см. ASTM E882 [17].

10.4.3 Аттестованные стандартные образцы состава растворов (CRMs)

При наличии соответствующих аттестованных стандартных образцов состава растворов для HCl, HBr и HNO_3 следует их проанализировать перед проведением рутинных измерений для подтверждения того, что аналитическое извлечение, выраженное в процентах по отношению к сертифицированному значению, удовлетворительно.

10.4.4 Внешняя оценка качества

Если лаборатории проводят анализ воздуха на содержание HCl, HBr или HNO_3 регулярно, то рекомендуется, чтобы они принимали участие в соответствующих программах внешней оценки качества или проверках квалификации, если такие программы существуют, и лаборатории имеют возможность присоединиться к ним.

Примечание — Подробную информацию о существующих программах проверки квалификации можно найти, например, в базе данных Европейской информационной системы по программам проверки квалификации (EPTIS, на официальном сайте www.eptis.bam.de) или запросить в национальном органе по аккредитации лабораторий.

10.5 Неопределенность измерения

Рекомендуется, чтобы лаборатории оценивали и представляли неопределенность своих измерений в соответствии с ISO/IEC Guide 98-3 [4]. Первым этапом должно быть построение диаграммы причинно-следственной связи [19] для идентификации отдельных источников случайной и систематической погрешностей метода. Затем эти составляющие оценивают и/или определяют экспериментальным путем и включают в бюджет неопределенности. На конечном этапе суммарную неопределенность умножают на соответствующий коэффициент охвата и получают расширенную неопределенность. Рекомендуется использовать коэффициент охвата, равный двум, что соответствует уровню доверительной вероятности вычисленного значения приблизительно 95 %.

Примечания

1 Примеры применения анализа причинно-следственной связи для аналитических методов приведены в [18] и [19].

2 Составляющие, которые вносят вклад в случайную изменчивость метода, обычно учитываются в прецизионности измерений, которую можно определить по данным контроля качества. При допущении прямоугольного распределения вероятностей погрешность, обусловленная дрейфом прибора, может быть оценена путем деления значения дрейфа, допустимого до повторной градуировки прибора (см. 10.2.2.4), на $\sqrt{3}$.

3 Систематические погрешности включают, например, погрешности, связанные с методикой извлечения, аналитическим извлечением, приготовлением стандартных рабочих растворов и разбавлением анализируемых растворов.

11 Представление результатов измерений

Массовую концентрацию HCl, HBr и HNO_3 в воздухе при атмосферных условиях ρ [acid], в миллиграммах на кубический метр, вычисляют по формуле

$$\rho\,[\text{acid}] = \frac{(\rho\,[\text{anion}]_1 V_1 f_d) - (\rho\,[\text{anion}]_0 V_0)}{V} \cdot f_c,$$

где $\rho\,[\text{anion}]_0$ — средняя массовая концентрация хлорид-, бромид- и нитрат-ионов в анализируемых холостых растворах для условий применения, мг/л;

$\rho\,[\text{anion}]_1$ — массовая концентрация хлорид-, бромид- и нитрат-ионов в анализируемом растворе пробы, мг/л;

V — объем пробы воздуха, л;

V_0 — объем холостых растворов для условий применения, мл;

V_1 — объем анализируемого раствора пробы, л;

f_d — коэффициент разбавления ($f_d = 1$ при отсутствии разбавления);

f_c — коэффициент перевода массовой концентрации анионов в массовую концентрацию кислоты ($f_c = 1{,}0284$ для хлорид-; $f_c = 1{,}0126$ для бромид-, $f_c = 1{,}0163$ для нитрат-ионов)

12 Характеристики метода

12.1 Эффективность отбора пробы и ее хранение

При лабораторном испытании с использованием искусственной атмосферы HCl, HBr и HNO_3 была получена эффективность обора проб > 95 % при массовой концентрации HCl от 0,1 до 10 мг·м$^{-3}$, HBr от 0,5 до 10 мг·м$^{-3}$ и HNO_3 от 0,1 до 10 мг·м$^{-3}$. После четырех недель хранения пробы аналитическое извлечение для HCl, HBr или HNO_3 составило > 95 %. Подробная информация приведена в [9].

Примечание — Эффективность отбора пробы метода уменьшается, если на предварительном фильтре остается некоторое количество отобранной кислоты. Лабораторные испытания [19] показали, что небольшое количество HNO_3 может остаться на предварительных фильтрах определенного типа, и это может повлиять на предел количественного определения метода, если не внести поправку.

12.2 Пределы количественного определения метода

Предел количественного определения метода для хлорид-, бромид- и нитрат-ионов, оцененный в [9], составляет 1 мг/л. Для раствора пробы объемом 10 мл и пробы воздуха объемом 240 л это эквивалентно массовой концентрации 0,04 мг·м$^{-3}$ для всех трех рассматриваемых кислот.

12.3 Верхний предел рабочего диапазона измерений

Верхний предел рабочего диапазона измерений определяется максимально допустимой загрузкой фильтра для отбора проб. Было показано, что проскок не происходит при загрузке фильтров кислотой вплоть до 0,4 ммоль, например, 15 мг HCl или 30 мг HNO_3.

12.4 Смещение и прецизионность

12.4.1 Смещение для аналитической процедуры

Лабораторные эксперименты показали, что аналитический метод не имеет значительного смещения. Среднее аналитическое извлечение, определенное по результатам анализа фильтров с введенными аналитами для хлороводородной и азотной кислот, составило от 96 % до 100 %.

12.4.2 Прецизионность для аналитической процедуры

Составляющая коэффициента вариации метода, обусловленная аналитической изменчивостью, $C_{V[analysis]}$, определенная по результатам анализа проб с введенным аналитом, составила (см. [9]) от 0,4 % до 1,7 % для HCl и от 1,1 % до 1,9 % — для HNO_3.

12.5 Неопределенность метода отбора и анализа проб

Оцененная расширенная неопределенность метода при коэффициенте охвата, равного двум, составила < 12 % для HCl и HBr и < 14 % для HNO_3 (см. [9]).

12.6 Влияющие величины

12.6.1 Повсеместное присутствие хлорид- и нитрат-ионов в окружающей среде приводит к их высокому содержанию при анализе реактивов и оборудования, используемых в методике (химические реактивы, стеклянная посуда). Поэтому холостые значения для всех реактивов и оборудования должны тщательно проверяться.

12.6.2 Межлабораторная оценка метода проводилась с испытательным газом с использованием различных типов пробоотборников и фильтров. Пробы отбирали при массовой концентрации HCl и HNO_3 2 мг·м$^{-3}$ при обычных условиях окружающей среды (температура ~ 20 °С, влажность ~ 50 %). Для оценки возможных влияющих величин на предварительный фильтр были введены некоторые потенциальные мешающие вещества. Было показано, что железо, оксид цинка и пары, образующиеся при сварке, могут реагировать с кислыми газами и приводить к значительной потере пробы. Было найдено, что оксид железа не оказывает мешающего влияния при измерениях.

12.6.3 Если твердые соли, содержащие хлорид-, бромид- и нитрат-ионы, были собраны на предварительный фильтр вместе с более сильной кислотой, такой как серная, то это приведет к вытеснению хлорид-, бромид- и нитрат-ионов из солей и завышенному значению содержания соответствующих кислот.

13 Протокол испытаний

13.1 Запись результатов измерений

Ведут исчерпывающие записи результатов анализа, содержащие по крайней мере следующую информацию:

а) заявление о конфиденциальности полученной информации при необходимости;

b) полную идентификацию пробы воздуха, в том числе дату и место отбора, тип пробы (индивидуальная или стационарная), инициалы и фамилию работника, в зоне дыхания которого проводили отбор проб (или другая идентификация личности), или место, в котором отбирали пробы воздуха (в случае стационарного отбора проб), краткое описание производственной деятельности, осуществляемой во время отбора проб, уникальный идентификационный код пробы;

c) ссылку на настоящий стандарт;

d) марку, тип и диаметр используемого фильтра;

e) марку и тип используемого пробоотборника;

f) марку и тип используемого побудителя расхода, его идентификационные данные;

g) марку и тип используемого расходомера, рабочий эталон, по которому проверяли градуировку расходомера, диапазон значений расхода, в котором проверяли градуировку расходомера, атмосферное давление и температуру окружающей среды, при которых проверяли градуировку расходомера, при необходимости (см. 9.1.3);

h) время начала и окончания отбора проб, продолжительность отбора проб, в минутах;

i) средний расход во время отбора проб, в литрах в минуту;

j) средние температура окружающей среды и атмосферное давление во время отбора проб при необходимости (см. 9.1.3);

k) объем отобранного воздуха при окружающих условиях, в литрах;

l) инициалы и фамилию проводившего отбор проб;

m) усредненное по времени значение массовой концентрации HCl, HBr и HNO_3 в пробе воздуха при температуре окружающей среды и атмосферном давлении или приведенное к стандартным условиям, мг · м$^{-3}$;

n) аналитические величины, используемые для вычисления результата измерения, включая массовую концентрацию хлорид-, бромид- и нитрат-ионов в пробе и холостом растворе, объем пробы и холостого раствора, коэффициент разбавления при необходимости.

Примечание — Если необходимые данные (например, объем отобранного воздуха) нельзя получить в лаборатории для проведения вышеуказанных расчетов, то протокол испытаний в лаборатории может содержать результат анализа в микрограммах HCl, HBr или HNO_3 на пробу с фильтра;

o) тип(ы) прибора(ов), используемый для подготовки и анализа проб, с указанием уникальных идентификационных данных;

p) оцененные пределы обнаружения прибора и метода, пределы количественного определения в рабочих условиях; неопределенность измерений в соответствии с ISO/IEC Guide 98-3 [4]; и данные по контролю качества результатов измерений, по запросу заказчика;

q) описание любых действий, не установленных настоящим стандартом, или рассматриваемых как дополнительные;

r) инициалы и фамилию аналитика(ов) (или другие элементы идентификации личности);

s) дату проведения анализа;

t) описание любых случайных отклонений, особых обстоятельств или другую полезную информацию.

13.2 Отчет лаборатории

Отчет лаборатории должен включать в себя всю информацию, запрашиваемую заказчиком, органами власти и органами по аккредитации.

Приложение А
(справочное)

Поправка на температуру и давление

А.1 Введение поправки на температуру и давление в измеренное значение расхода

Для измерения объемного расхода рекомендуется использовать пузырьковые расходомеры, поскольку их показания не зависят от температуры и давления. При использовании расходомеров другого типа может потребоваться введение поправки в измеренное значение объемного расхода, если температура и давление во время измерения отличны от тех, при которых проводилась проверка градуировки расходомера.

Типичный случай, когда необходимо введение поправки на давление и температуру — измерение объемного расхода с помощью расходомера, постоянного перепада давления с переменной площадью сечения. В этом случае скорректированное значение объема пробы V_{corr}, л, вычисляют по формуле

$$V_{corr} = q_V \cdot t \cdot \sqrt{\frac{p_1 \cdot T_2}{p_2 \cdot T_1}},$$

где V_{corr} — скорректированное значение объема, л;
q_V — средний объемный расход, л/мин;
t — продолжительность отбора проб, мин;
p_1 — атмосферное давление во время проверки градуировки расходомера, кПа;
p_2 — среднее атмосферное давление во время отбора проб, кПа;
T_1 — температура во время градуировки расходомера, К;
T_2 — средняя температура во время отбора проб, К.

Теоретический расчет показывает, что 5 %-ное отклонение объема пробы воздуха от его значения при нормальном атмосферном давлении 101,3 кПа наблюдается при 91,9 и 112,2 кПа. Оба эти значения лежат за пределами области нормальных погодных условий на уровне моря, но это давление соответствует изменению высоты приблизительно на 800 м (при увеличении высоты над уровнем моря на приблизительно 8 м атмосферное давление уменьшается на 0,1 кПа), если на уровне моря атмосферное давление нормальное. Подобным образом 5 %-ное отклонение объема пробы воздуха от его значения при стандартной температуре 293 К наблюдается при 264 и 323 К.

Для расходомера любого другого типа может потребоваться поправка на давление и температуру. При внесении таких поправок следуют инструкциям изготовителя.

А.2 Приведение массовой концентрации HCl, HBr или HNO_3 в воздухе к стандартным условиям

При необходимости (см. 9.1.3.2) приводят результаты измерения массовой концентрации HCl, HBr или HNO_3 к стандартным условиям (например, 293 К и 101,3 кПа) и вычисляют скорректированную массовую концентрацию кислоты в пробе воздуха $\rho\,[acid]_{corr}$, мг/м^3 при стандартных условиях по формуле

$$\rho\,[acid]_{corr} = \rho\,[acid]\,\frac{(1013 \times T_2)}{(p_2 \times 293)},$$

где $\rho\,[acid]_{corr}$ — скорректированная массовая концентрация HCl, HBr или HNO_3 в пробе воздуха в стандартных условиях, мг/м^3;
$\rho\,[acid]$ — массовая концентрация HCl, HBr или HNO_3 в пробе воздуха в условиях анализа, мг/м^3;
T_2 — средняя температура воздуха во время отбора проб, К;
p_2 — среднее атмосферное давление во время отбора проб, кПа;
293 — стандартная температура, К (20 °С);
101,3 — стандартное атмосферное давление, кПа.

Приложение В
(обязательное)

Фильтрующие материалы

В.1 Предварительные фильтры

Предварительные фильтры используют для улавливания твердых солей и отделения их от HCl, HBr или HNO_3. Однако в воздухе многих рабочих зон летучие кислоты находятся частично в виде тумана, то есть в виде аэрозоля. В таких случаях капли тумана сначала улавливают с помощью предварительных фильтров, а затем, в процессе отбора проб, летучие кислоты испаряются и впоследствии улавливаются на фильтрах для отбора проб. Предварительные фильтры обычно выбрасывают после отбора проб, за исключением случаев, когда твердые соли должны быть проанализированы с целью, не установленной настоящим стандартом, например при определении хлоридов цинка и аммония в цехах горячей гальванизации, где применяются ванны для травления, наполненные HCl.

Хлорид-, нитрат- и, в меньшей степени, бромид-ионы присутствуют повсеместно в окружающей среде, и загрязнение предварительных фильтров может привести к их завышенному содержанию в холостых пробах, особенно для хлорид-ионов. Если предварительные фильтры должны быть проанализированы, то перед их использованием рекомендуется удостовериться в том, что содержание хлорид-, бромид- и нитрат-ионов на фильтрах и его изменчивость низкие.

Даже если предварительные фильтры выбрасывают после отбора проб, все равно необходимо, чтобы содержание на них хлорид-, бромид- и нитрат-ионов было низким. Выполнение этого условия необходимо, поскольку в случае присутствия более сильной кислоты, например серной, в пробе отобранного воздуха, HCl, HBr или HNO_3 могут быть вытеснены из хлоридов, бромидов и нитратов, уловленных на предварительные фильтры, и в последствии собраны на фильтрах для отбора проб, что приведет к завышенному содержанию соответствующих кислот (см. 12.6.3).

Мембранные фильтры из ПТФЭ и ПВХ с размером пор 5 мкм и менее и фильтры из кварцевого волокна обычно подходят для использования в качестве предварительных фильтров, однако лабораторное исследование [12] показало, что уровни содержания аналитов в холостых пробах и их изменчивость могут значительно отличаться в зависимости от поставщика и серии отдельного фильтра.

В.2 Фильтры для отбора проб

Фильтры из многих полимерных материалов не могут быть использованы для отбора проб из-за наличия гидрофобных свойств, делающих их непригодными для пропитки раствором карбоната натрия. Рекомендуется использовать фильтры из кварцевого волокна, однако лабораторное исследование [21] показало, что уровень содержания аналитов в холостых пробах и их изменчивость могут значительно отличаться в зависимости от поставщика и серии отдельного фильтра.

Как уже было упомянуто, хлорид-, нитрат- и в меньшей степени бромид-ионы присутствуют повсеместно в окружающей среде и загрязнение пропитанных щелочью кварцевых фильтров может привести к высоким значениям их содержания в холостых пробах, в частности для хлорид-ионов. Поэтому перед пропиткой раствором карбоната натрия рекомендуется удостовериться в том, что уровень содержания аналитов на фильтрах и их изменчивость низкие и проверять, чтобы каждая серия подготовленных фильтров для отбора проб была пригодна для использования путем вычисления предела количественного определения по методике, установленной в 10.3.2.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации и действующему в этом качестве межгосударственному стандарту

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального, межгосударственного стандарта
ИСО 648	IDT	ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой»
ИСО 1042	IDT	ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4488—80) «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия»
ИСО 3585	—	*
ИСО 7708:1995	IDT	ГОСТ Р ИСО 7708—2006 «Качество воздуха. Определение гранулометрического состава частиц при санитарно-гигиеническом контроле»
ИСО 8655-1	—	*
ИСО 8655-2	—	*
ИСО 8655-6	—	*
ИСО 8756		ГОСТ Р ИСО 8756—2005 «Качество воздуха. Обработка данных по температуре, давлению и влажности»
ЕН 13205	IDT	ГОСТ Р ЕН 13205—2010 «Воздух рабочей зоны. Оценка характеристик приборов для измерения содержаний твердых частиц»

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:
- IDT — идентичные стандарты.

Библиография

[1] EN 1540:1998 Workplace atmospheres — Terminology (ЕН 1540:1998, Воздух рабочей зоны. Термины и определения)

[2] EN 1232:1997 *Workplace atmospheres — Pumps for personal sampling of chemical agents — Requirements and test methods* (ЕН 1232:1997, Воздух рабочей зоны. Побудители расхода для индивидуального отбора проб вредных химических веществ. Требования и методы испытаний)

[3] *Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices*, American Conference of Government Industrial Hygienists (ACGIH), Cincinnati, OH, USA, updated annually, available (at time of publication of this part of ISO 21438) at gost.e-ecolog.ru

[4] ISO/IEC Guide 98-3:2008 Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995) [ИСО/МЭК Guide 98-3:2008, Неопределенность измерений. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерений (GUM:1995)]

[5] ISO/IEC Guide 99:2007 International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM) [ИСО/МЭК Guid 99-2007, Международный словарь по метрологии. Основные и общие понятия и соответствующие термины (VIM)]

[6] EN 482 Workplace atmospheres — General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents (ЕН 482, Воздух рабочей зоны. Общие требования к характеристикам методик измерений содержания химических веществ)

[7] CEN/TR 15230 *Workplace atmospheres — Guidance for sampling of inhalable, thoracic and respirable aerosol fractions* (CEH/TO 15230, Воздух рабочей зоны. Руководство по отбору проб вдыхаемой, торакальной и респирабельной фракций частиц аэрозоля)

[8] Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), Base de données MétroPol, Fiche 009: Anions minéraux, available (at time of publication of this part of ISO 21438) at www.inrs.fr/metropol

[9] Breuer, D., and Gusbeth, K. *Anorganische Säuren. flüchtig. Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, Salpetersäure* (Inorganic acids, volatile: hydrogen bromide, hydrogen chloride, nitric acid), Berufsgenossenschaftliche Institut für Arbeitsschutz (BGIA), publication reference No. 6172, Erich Schmidt Verlag, Bielefeld, Germany, 2007, ISBN 3 503 020853

[10] EN 12919:1999 *Workplace atmospheres — Pumps for the sampling of chemical agents with a volume flow rate of over 5 l/min — Requirements and test methods* (ЕН 12919:1999, Воздух рабочей зоны. Побудители расхода для отбора проб химических веществ, работающие при расходе более 5 л/мин. Требования и методы испытаний)

[11] EN 689:1995 Workplace atmospheres – Guidance for the assessment of exposure by inhalation to chemical agents for comparison with limit values and measurement strategy (ЕН 689.1995, Воздух рабочей зоны. Руководство по оценке воздействия при вдыхании вредных химических веществ на основе сравнения с предельными значениями и методология измерений)

[12] ASTM E 1370 Guide for Air Sampling Strategies for Worker and Workplace Pro-tection (ASTM E 1370, Руководство по разработке методик отбора проб воздуха рабочей зоны для защиты здоровья работников и охраны воздуха рабочей зоны)

[13] ISO 21438-3 Workplace atmospheres — Determination of inorganic acids by ion chromatography — Part 3: Hydrofluoric acid and particulate fluorides (ИСО 21438-3, Воздух рабочей зоны. Определение неорганических кислот методом ионной хроматографии. Часть 3. Фтороводородная кислота и твердые фториды)

[14] ASTM D 4840 *Standard guide for sample chain-of-custody procedures* (ASTM D 4840, Стандартное руководство по порядку выполнения действий, обеспечивающих сохранность проб)

[15] Kennedy, E.R., Fischbach, T.J., Song, R., Eller, P.M., Shulman, S. *Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation*. U.S. Dept. of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH, 1995. 104 p.

[16] Currie, L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). *Pure Appl. Chem.* 1995, **67**, pp. 1699-723

[17] ASTM E 882 *Standard guide for accountability and quality control in the chemical analysis laboratory* (ASTM E 882, Стандартное руководство для учета и контроля качества в лаборатории химического анализа)

[18] Ellison, S.L.R., Barwick, V.J. Estimating measurement uncertainty: Reconciliation using a cause and effect approach. *Accredit. Qual. Assur.* 1998, **3**, pp. 101-105

[19] Ellison, S.L.R., Barwick, V.J. Using validation data for ISO measurement uncertainty investigation: Part 1 — Principles of an approach using cause and effect analysis, *Analyst* 1998, **123**, *pp.* 1387-1392

[20] Breuer, D., and Howe, A.M. Performance of methods for measurement of exposure to inorganic acids in workplace air, *J. Environ. Monit.*, 2006, **8**, pp. 120-126

[21] Breuer, D., Demange, M., and Howe, A.M., *Evaluation of sampling methods used in the measurement of exposure to hydrochloric acid (HCL) and nitric acid (HNO_3) in workplace air (in press)*

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.30 Т58

Ключевые слова: воздух, рабочая зона, летучие кислоты, хлороводородная, бромоводородная и азотная кислоты, кислотный туман, отбор проб, фильтр, анализ, ионная хроматография, анализируемые растворы

Редактор *А.В. Маркин*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *О.Д. Черепковой*

Сдано в набор 31.03.2014. Подписано в печать 08.04.2014. Формат 60x84 1/8. Гарнитура Ариал. Усл. печ. л. 3,72.
Уч.-изд. л. 3,15. Тираж 65 экз. Зак. 674.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru