ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 21438-3— 2012

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Определение неорганических кислот методом ионной хроматографии

Часть 3

Фтороводородная кислота и твердые фториды

ISO 21438-3:2010
Workplace atmospheres — Determination of inorganic acids by ion chromatography — Part 3: Hydrofluoric acid and particulate fluorides (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 21438-3:2010 «Воздух рабочей зоны. Определение неорганических кислот методом ионной хроматографии. Часть 3. Фтороводородная кислота и твердые фториды» (ISO 21438-3:2010 «Workplace atmospheres — Determination of inorganic acids by ion chromatography — Part 3: Hydrofluoric acid and particulate fluorides»).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации, 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 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 полностью или частично 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
4 Основные положения . . . 6
5 Требование . . . 6
6 Реактивы . . . 6
7 Аппаратура . . . 8
8 Оценка воздействия, связанного с характером трудового процесса . . . 11
9 Отбор проб . . . 12
10 Анализ . . . 15
11 Представление результатов измерений . . . 18
12 Характеристики метода . . . 19
13 Протокол испытаний . . . 19
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 действующим в этом качестве межгосударственным стандартам) . . . 23
Библиография . . . 24

Введение

Здоровье работников многих отраслей промышленности подвергается риску при вдыхании воздуха, содержащего фтороводородную кислоту и твердые фториды. 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 вредных веществ в воздухе рабочей зоны. В настоящем стандарте приведен доступный метод определения содержания фтороводородной кислоты и твердых фторидов в воздухе рабочей зоны для оценки их воздействия на работников промышленных предприятий. Метод, приведенный в настоящем стандарте, будет полезен для специалистов, работающих в области промышленной гигиены и охраны труда, аналитических лабораторий, промышленных предприятий, использующих фтороводородную кислоту и твердые фториды 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 3

Фтороводородная кислота и твердые фториды

Workplace atmospheres. Determination of inorganic acids by ion chromatography.
Part 3. Hydrofluoric acid and particulate fluorides

Дата введения — 2013—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения усредненной по времени массовой концентрации растворимых твердых фторидов и фтороводородной кислоты (HF) в воздухе рабочей зоны путем улавливания твердых фторидов на фильтр, а HF — на предварительный фильтр, пропитанный раствором щелочи, с последующим анализом методом ионной хроматографии.

Метод применим только при определении твердых фторидов, которые могут быть переведены в раствор по методике, установленной в настоящем стандарте.

Метод применяют при индивидуальном отборе проб вдыхаемой фракции взвешенных в воздухе частиц по ИСО 7708 и при стационарном отборе проб (отборе проб в определенной зоне).

Метод анализа применяют для определения твердых фторидов и HF при их массе в пробе от 0,005 до по крайней мере 1,25 мг и от 0,0125 мг до по крайней мере 1,2 мг соответственно.

Диапазон значений массовой концентрации твердых фторидов и HF в воздухе, для которых применяют методику измерений, определяется методом отбора проб, выбираемым пользователем. Для пробы воздуха объемом 120 л диапазон измерений составляет приблизительно от 0,04 до по крайней мере 10 мг/м^3 для твердых фторидов и от приблизительно 0,13 до по крайней мере 10 мг/м^3 для HF.

Фтороводородная кислота может реагировать с твердыми частицами, осевшими на предварительном фильтре, что может быть причиной получения ошибочных результатов измерения ее массовой концентрации.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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)

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)

Издание официальное

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)

ЕН 13205 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 **зона дыхания** (breathing zone) <общее определение>: Пространство вокруг лица работника, из которого поступает вдыхаемый воздух.

Примечание — В соответствии с ЕН 1540, терминологическая статья 2.4.5 [13].

3.1.2 **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, терминологическая статья 2.4.5 [13].

3.1.3 **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.

[Council Directive 98/24/EC, Art. 2(a) [17]]

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

Примечание — В соответствии с ЕН 1540, терминологическая статья 2.4.1 [13].

3.1.5 **предельное значение воздействия, связанное с характером трудового процесса** (occupational exposure limit value): Предельное усредненное по времени содержание химического вещества в воздухе в зоне дыхания работника, отнесенное к установленному регламентированному периоду.

[Council Directive 98/24/EC, Art. 2(d) [17]]

Пример — Предельные пороговые значения (TLVs[1]), установленные Американской ассоциацией специалистов по промышленной гигиене (см. [18]) и индикационные предельные значения воздействия, связанные с характером трудового процесса (IOELVs[2]), опубликованные Европейской комиссией [Council Directive 2006/15/EC [19]].

3.1.6 **методика измерений для отбора проб и анализа химических веществ в воздухе** (measurement procedure for the sampling and analysis of chemical in air): Перечень операций, описанных регламентированным способом, используемых при отборе проб и анализе химических веществ в воздухе.

Примечание — Методика измерений для отбора проб и анализа химических веществ, содержащихся в воздухе, обычно включает в себя следующие этапы: подготовку к отбору проб, отбор проб, транспортировку и хранение, подготовку проб к анализу и анализ.

3.1.7 **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.

Примечание — В соответствии с ЕН 1232, пункт 3.5 [12].

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

---

[1] TLVs — Threshold Limit Values.

[2] IOELVs — indicative occupational exposure limit values.

Примечания

1 Регламентированный период обычно составляет 8 ч для долговременных измерений и 15 мин для кратковременных измерений.

2 В соответствии с ЕН 1540, терминологическая статья 2.4.7 [13].

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

[ЕН 1540, терминологическая статья 2.5.2] [13]

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, пункт 2.4]

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, пункт 2.3]

3.2.3 **норматив по респирабельной фракции** (respirable convention): Условная характеристика устройств для отбора проб, используемых при исследовании респирабельной фракции.

[ИСО 7708, пункт 2.12]

3.2.4 **респирабельная фракция** (respirable fraction): Массовая доля вдыхаемых частиц, попадающих в нижние дыхательные пути.

[ИСО 7708, пункт 2.11]

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

Примечание — Часто невозможно определить содержание всех взвешенных в воздухе частиц из-за того, что используемые устройства для отбора проб до некоторой степени обладают селективностью к частицам определенного размера.

[ИСО 7708, пункт 2.13]

3.3 Отбор проб

3.3.1 **устройство отбора проб воздуха, пробоотборник** (air sampler): Устройство для отделения химических веществ от окружающего воздуха.

Примечания

1 Пробоотборники обычно сконструированы для применения с конкретной целью, например для улавливания газов или паров или отбора твердых частиц.

2 В соответствии с ЕН 1540, терминологическая статья 3.2.1 [13].

3.3.2 **индивидуальный пробоотборник** (personal sampler): Устройство, прикрепляемое к одежде человека, с помощью которого улавливают газы, пары или твердые частицы в зоне дыхания для определения воздействия химических веществ.

[ЕН 1540, терминологическая статья 3.2.2] [13].

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

[ЕН 1540, терминологическая статья 3.3.3] [13].

3.3.4 **стационарный пробоотборник; пробоотборник для отбора проб в определенной зоне** (static sampler, area sampler): Устройство, не прикрепляемое к одежде человека, с помощью которого улавливают газы, пары или твердые частицы в конкретном месте.

[EN 1540, терминологическая статья 3.2.3] [13].

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

[ЕН 1540, терминологическая статья 3.3.4] [13].

3.4 Анализ

3.4.1 **анализ** (analysis): Все операции, проводимые после подготовки пробы для определения количества или массовой концентрации целевого аналита(ов).

Примечание — В соответствии с ЕН 14902.2005, пункт 3.1.1 [16].

3.4.2 **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.

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

Примечания

1 Массовую концентрацию фторид-ионов в градуировочном холостом растворе считают равной нулю.

2 В соответствии с ЕН 14902, пункт 3.1.3 [16].

3.4.4 **градуировочный раствор** (calibration solution): Раствор, приготовленный путем растворения рабочего стандартного раствора, с массовой концентрацией аналита, подходящей для градуировки аналитического прибора.

Примечания

1 В соответствии с ЕН 14902, пункт 3.1.4 [16].

2 В настоящем стандарте под аналитом следует понимать фторид-ионы.

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 стен лаборатории.

3.4.7 **линейный динамический диапазон** (linear dynamic range): Диапазон значений массовой концентрации фторид-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 фторид-ионы, присутствующие в пробе, результатом которого может быть как полное, так и частичное растворение пробы.

Примечание — В соответствии с ЕН 14902, пункт 3.1.25 [16].

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.

Примечание — В соответствии с ЕН 14902, пункт 3.1.24 [16].

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

Примечания

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

2 В соответствии с ЕН 14902, пункт 3.1.22 [16].

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

Примечание — В соответствии с ЕН 14902, пункт 3.1.26 [16].

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.

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

Примечания

1 Понятие «пригодный для анализа» предусматривает разбавление. Если холостой раствор или раствор пробы не подвергают каким-либо дополнительным операциям перед анализом, то это — анализируемый раствор.

2 В соответствии с ЕН 14902, пункт 3.1.30 [16].

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

Примечание — В соответствии с ЕН 14902, пункт 3.1.32 [16].

3.5 Статистика

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

Примечание — Аналитическое извлечение обычно выражают в процентах.

[ЕН 1540, терминологическая статья 5.1.1] [13]

3.5.2 **смещение** (bias): Разница между математическим ожиданием результатов испытаний или измерений и истинным значением.

Примечания

1 Смещение является общей систематической погрешностью в противоположность случайной. Смещение может состоять из одного или более компонентов, образующих систематическую погрешность. Большее систематическое смещение от истинного значения соответствует большему значению смещения.

2 Смещение средства измерения (измерительного прибора) обычно оценивают усреднением погрешности отчета (погрешности показания) соответствующего количества повторяющихся измерений. Погрешность вычисляется как разность между показанием средства измерения (измерительного прибора) и истинным значением соответствующего входного сигнала (входной величины).

3 На практике принятую исходную величину (исходное значение, эталонная величина) заменяют истинным значением.

[ISO/IEC Guide 98-3, пункт 3.3.2] [1]

4 В случае методик измерения для отбора проб и анализа химических веществ в воздухе допустимая исходная величина может быть, например, паспортным значением эталонного вещества, массовой концентрацией или искомым значением межлабораторного сличения.

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, пункт 2.3.6] [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, пункт 2.3.4] [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, пункт 2.3.5] [4]

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

Примечания

1 Прецизионность зависит только от распределения случайных погрешностей и не имеет отношения к истинному значению или установленному значению измеряемой величины.

2 Меру прецизионности обычно выражают в терминах неточности и вычисляют как стандартное отклонение результатов испытаний или результатов измерений. Меньшая прецизионность соответствует большему стандартному отклонению.

3 Количественные значения мер прецизионности существенно зависят от регламентированных условий. Крайними случаями совокупностей таких условий являются условия повторяемости и условия воспроизводимости.

[ISO 3534-2, терминологическая статья 3.3.4] [1]

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

Примечание — Истинное значение величины или ее количественной характеристики — теоретическое понятие и оно не может быть известно точно.

[ISO 3534-2, терминологическая статья 3.2.5] [1]

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.

4 Основные положения

4.1 Для улавливания твердых фторидов и HF известный объем воздуха пропускают через предварительный фильтр и затем через фильтр, пропитанный щелочным раствором, установленные в пробоотборник, предназначенный для отбора вдыхаемой фракции частиц (см. 7.1.1).

4.2 Для перевода в раствор твердые фториды экстрагируют с предварительного фильтра водой или элюентом (см. 10.1.1) без нагрева.

4.3 Для перевода в раствор HF экстрагируют с фильтра, пропитанного щелочным раствором, водой или элюентом (см. 10.1.1) без нагрева.

4.4 Аликвоты раствора пробы анализируют методом ионной хроматографии для разделения экстрагированных фторид-ионов и других анионов. После разделения определяют содержание фторид-ионов с помощью детектора по электропроводности.

4.5 Результаты анализа получают по графику зависимости электропроводности от содержания целевого компонента. Они могут быть использованы для оценки воздействия фторидов и HF, находящихся в воздухе на рабочем месте, на работников.

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 [10]).

6 Реактивы

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

Присутствие ацетатов или формиатов в реактивах может быть причиной значимого мешающего влияния при анализе на содержание фторид-ионов. Поэтому целесообразно удостовериться в том, что все используемые реактивы содержат пренебрежимо малое количество ацетатов и формиатов.

6.1 Сверхчистая вода, полученная с помощью системы очистки, с удельным электрическим сопротивлением не менее 0,18 МОм·м (18 МОм·см).

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

6.2.1 Раствор карбоната натрия для пропитки фильтра

6.2.1.1 Раствор карбоната натрия концентрацией 2,0 моль/л для пропитки фильтров из нитроцеллюлозы диаметром 25 мм.

Растворяют 21,2 г Na_2CO_3 в воде. Количественно переносят раствор в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 мл (см. 7.2.2.2), доводят водой до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

6.2.1.2 Раствор карбоната натрия концентрацией 0,75 моль/л для пропитки фильтров из нитроцеллюлозы диаметром 37 мм.

Растворяют 7,95 г Na_2CO_3 в воде. Количественно переносят раствор в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 мл (см. 7.2.2.2), доводят водой до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

6.2.1.3 Раствор карбоната натрия концентрацией 50 г/л для пропитки фильтров из кварцевого волокна диаметром 37 мм.

Растворяют 5,0 г Na_2CO_3 в воде. Количественно переносят раствор в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 мл (см. 7.2.2.2), доводят водой до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

6.2.2 Раствор карбоната натрия для разбавления стандартных растворов

Переносят 2,7 мл раствора карбоната натрия (см. 6.2.1) в мерную колбу вместимостью 500 мл (см. 7.2.2.2) и доводят до метки водой.

6.3 Картридж для системы получения элюента для ионной хроматографии с химическим подавлением

Картридж, пригодный для использования с системой получения элюента (см. 7.2.6.2).

6.4 Реактивы для ионной хроматографии с электронным подавлением

Примечание — Раствор фталевой кислоты и боратно-D-глюконатные растворы, описанные ниже, являются примерами элюентов, используемых при анализе фторид-ионов 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_4) с массовой долей основного вещества > 99,8 %.

6.4.6 Водный раствор *D*-глюконовой кислоты ($C_6H_{12}O_7$) с массовой долей основного вещества приблизительно 50 %.

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

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

Растворяют 16,6 г фталевой кислоты (6.4.1) в смеси 900 мл ацетонитрила (6.4.2) и 100 мл метанола (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. 7.2.2.2), доводят водой до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

6.4.10 Раствор фталевой кислоты для элюирования концентрацией 0,005 моль/л и pH 4,9.

Переносят подходящий объем, например 50 мл, раствора фталевой кислоты (см. 6.4.8) в лабораторный стакан вместимостью 1 л (см. 7.2.2.1) и добавляют приблизительно 800 мл воды (см. 6.1), полученный раствор тщательно перемешивают и доводят его pH до 4,9 раствором гидроксида лития (см. 6.4.9). Количественно переносят раствор в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1 л (см. 7.2.2.2), доводят водой до метки (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

Порядок приготовления исходных растворов для экстракции и элюирования (см. 6.4.8) приведен только в качестве примера. Если изготовитель разделительной колонки рекомендует использовать другой элюент, то необходимо приготовить исходный раствор элюента иного состава. В этом случае элюент приготовляют в соответствии с рекомендациями изготовителя.

6.4.11 Исходный боратно-*D*-глюконатный раствор для элюирования.

Растворяют 17 г борной кислоты (см. 6.4.5), 4,8 г моногидрата гидроксида лития (см. 6.4.4), 8,8 мл раствора *D*-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. 7.2.2.2), доводят до метки водой, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

6.4.12 Боратно-*D*-глюконатный раствор для элюирования.

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

Порядок приготовления исходных растворов для экстракции и элюирования, приведенный в 6.4.11, представлен только в качестве примера. Если изготовитель разделительной колонки рекомендует использовать другой элюент, то необходимо приготовить исходный раствор элюента иного состава. В этом случае элюент приготовляют в соответствии с рекомендациями изготовителя.

6.5 Стандартные растворы фторид-ионов

6.5.1 Исходный стандартный раствор фторид-ионов

Используют стандартный раствор с аттестованным значением массовой концентрации фторид-ионов, например 1000 мг·л$^{-1}$, прослеживаемым к национальным эталонам. Проверяют срок годности или срок хранения раствора.

6.5.2 Рабочий стандартный раствор фторид-ионов с массовой концентрацией 100 мг/л

Аккуратно пипеткой переносят соответствующий объем, например 2 мл, исходного стандартного раствора фторид-ионов (см. 6.5.1) в мерную пластиковую колбу с одной меткой вместимостью 20 мл[1)] (см. 7.2.3.1), 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, пропитанного щелочным раствором (см. 7.1.2.2), разделенных кольцевой прокладкой (см. 7.1.3), изготовленной из материала, не взаимодействующего с HF.

Если пробоотборники имеют внутренний кассетный фильтр, то он также должен быть изготовлен из материала, не взаимодействующего с HF.

Примечания

1 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.

2 В [9] приведены примеры пробоотборников для улавливания вдыхаемой фракции, потенциально соответствующих требованиям ЕН 13205, которые серийно выпускались до 2004 г., включая опубликованные отчеты по их характеристикам.

7.1.2 Фильтры подходящего диаметра для использования в пробоотборниках (см. 7.1.1).

7.1.2.1 Фильтры, используемые в качестве предварительных для улавливания твердых фторидов, с эффективностью улавливания ≥ 99,5 % для частиц с диффузионным диаметром 0,3 мкм (см. ИСО 7708, пункт 2.2), изготовленные из материала, не реагирующего с HF.

Рекомендации по выбору материалов, подходящих для изготовления предварительных фильтров, приведены в разделе В.1 (приложение В).

7.1.2.2 Фильтры для улавливания HF, пропитанные раствором карбоната натрия, например фильтры из нитроцеллюлозы диаметром 25 мм, пропитанные раствором карбоната натрия (см. 6.2.1.1) объемом 100 мкл и концентрацией 2,0 моль/л, или фильтры из нитроцеллюлозы диаметром 37 мм, пропитанные раствором карбоната натрия (см. 6.2.1.2) объемом 250 мкл и концентрацией 0,75 моль/л (см. [20]), высушенные в эксикаторе в течение не менее 8 ч; или фильтры из кварцевого волокна диаметром 37 мм, пропитанные раствором карбоната натрия (см. 6.2.1.3) объемом 500 мкл и концентрацией 50 г/л (см. [21]).

Рекомендации по выбору материалов, подходящих для изготовления фильтров для улавливания HF, приведены в разделе В.2.

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

7.1.3 Кольцевые прокладки подходящего диаметра для использования в пробоотборниках (см. 7.1.1), для разделения предварительных фильтров (см. 7.1.2.1) от фильтров для улавливания HF (см. 7.1.2.2), изготовленные 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 пределах ± 5 % номинального значения в течение всего периода отбора проб (см. 9.1.2).

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

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 бы проводить 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.

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

В ЕН 1232 [12] и ЕН 12919 [14] установлены следующие требования к характеристикам насосов:

- 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 [12] или ЕН 12919 [14], 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 меньшей.

7.1.6 Вспомогательное оборудование

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

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 одежды работника).

7.1.6.3 Пинцет, изготовленный из ПТФЭ 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.

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

7.2.2 Стеклянная лабораторная посуда

7.2.2.1 Лабораторные стаканы вместимостью от 100 мл до 1 л, изготовленные из боросиликатного стекла 3.3, соответствующие требованиям ИСО 3585, очищенные водой (см. 6.1) перед использованием.

7.2.2.2 Мерные колбы с одной меткой вместимостью от 100 мл до 1 л, соответствующие требованиям ИСО 1042 класса А, изготовленные из боросиликатного стекла 3.3, соответствующие требованиям ИСО 3585, очищенные водой (см. 6.1) перед использованием.

В качестве альтернативы стеклянная посуда может быть очищена с применением соответствующих моющих средств с помощью лабораторной моющей машины и последующим тщательным ополаскиванием водой (см. 6.1).

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 Полиэтиленовые сосуды, одноразовые с завинчивающейся крышкой вместимостью 10 мл.

7.2.3.3 Лабораторные стаканы подходящей вместимостью, например 50 мл.

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

7.2.3.5 Воронки для фильтрования (фильтр-воронки) подходящего размера для использования при переносе смывов с внутренних поверхностей пробоотборника (см. 7.1.1) в пробирку.

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

7.2.3.7 Одноразовые шприцы подходящей вместимостью от 2 или 5 мл с иглами (60 × 0,6) мм.

7.2.3.8 Виалы для автоматического пробоотборника хроматографа подходящей вместимостью 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, соответствующие требованиям ИСО 8655-2, в качестве заменителей пипеток с одной меткой, используемых для приготовления стандартных и градуировочных растворов и разбавления проб.

7.2.5 Ультразвуковая ванна, предпочтительно с таймером, пригодная для использования при экстракции для извлечения твердых фторидов и HF.

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), (см., например, [22]).

7.2.6.3 Система ввода проб, имеющая небольшой мертвый объем и металлический кран с электронным управлением, снабженная 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 разделения фторид-ионов и других неорганических анионов.

7.2.6.5.2 Разделительная колонка для ионной хроматографии с электронным подавлением, заполненная силикагелем или органическим полимером, подходящим для разделения фторид-ионов и 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 с электронным управлением.

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 (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 отборам проб. Положения по разработке методик оценки и выполнения измерений приведены в соответствующих международных, европейских или национальных стандартах (например, EH 482 [10], EH 689 [11], ASTM E 1370 [7]).

8.2 Индивидуальный отбор проб

Воздействие HF и твердых фторидов на работников обычно определяется путем индивидуального отбора проб, т. к. содержание HF и твердых фторидов 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 HF и твердых фторидов 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 способом, 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 пространстве

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

a) получения информации о вероятном профиле массовой концентрации химических веществ;

b) идентификации мест и периодов с повышенным воздействием при измерениях;

c) получения информации о местоположении и интенсивности источника выделения;

d) оценки эффективности вентиляции или других технических средств.

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 могут проводиться 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 [10]).

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 возможной 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, изготовленные из материала, не взаимодействующего с HF.

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, установленной в соответствии с инструкциями изготовителя. Подробная информация приведена в CEN/TR 15230 [9].

9.1.2 Продолжительность отбора проб

9.1.2.1 Продолжительность отбора проб выбирают в соответствии с целью измерений (см. 8.4), достаточную для определения твердых фторидов и HF с допустимой неопределенностью (см. 3.5.8) при уровне значимости, принятой в области промышленной гигиены. Например, вычисляют минимальную продолжительность отбора проб t_{min}, мин, необходимую для обеспечения отбора количества твердых фторидов и HF, превышающего нижний предел диапазона измерений метода анализа, когда их массовая концентрация в исследуемом воздухе соответствует 0,1 ее предельно допустимого значения, по формуле

$$t_{min} = \frac{m_{lower}}{q_V \cdot 0,1 \cdot \rho_{LV}}, \quad (1)$$

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

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

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 (см. 9.3.2.1).

9.1.2.2 При ожидаемом высоком содержании твердых частиц в воздухе выбирают продолжительность отбора проб, исключающую возможность перегрузки предварительного фильтра твердыми частицами.

9.1.2.3 При ожидаемом высоком содержании HF в воздухе выбирают продолжительность отбора проб, исключающую возможность перегрузки фильтра для улавливания HF [20].

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 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 А.1 (приложение А).

9.1.3.2 Представление результатов измерений

Устанавливают, необходимо ли приведение массовой концентрации HF и твердых фторидов в воздухе к стандартным условиям (см. [2]). Если такая необходимость существует, 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 формулам (А.2) или (А.3).

Примечание — Массовую концентрацию твердых фторидов и HF в воздухе обычно определяют при реальных условиях окружающей среды (температуре и 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 HF (см. 7.1.2.2) и прокладками (см. 7.1.3) работают только с помощью пинцета (см. 7.1.6.3) в чистом помещении с минимальным содержанием HF и твердых фторидов в воздухе.

9.2 Подготовка к отбору проб

9.2.1 Очистка пробоотборников

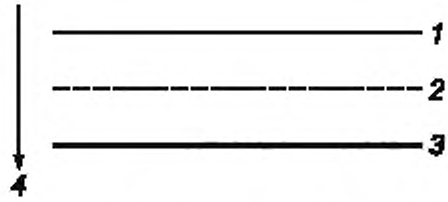
Перед использованием все пробоотборники (см. 7.1.1) очищают, кроме одноразовых картриджей для отбора проб. Разбирают пробоотборники, выдерживают в растворе моющего средства, тщательно промывают водой, вытирают впитывающей тканью и дают окончательно высохнуть перед сборкой. В качестве альтернативы используют лабораторную моющую машину.

9.2.2 Установка фильтров в пробоотборники

В чистый пробоотборник (см. 9.2.1) вставляют сначала фильтр для улавливания HF (см. 7.1.2.2), затем кольцевую прокладку (см. 7.1.3) и далее предварительный фильтр (см. 7.1.2.1). После фильтра для улавливания HF для его фиксации может быть также расположена прокладка. Убеждаются в том, что порядок расположения фильтров обеспечивает прохождение отбираемого воздуха сначала через предварительный фильтр, а затем через фильтр для улавливания HF (см. рисунок 1). Маркируют каждый пробоотборник уникальным способом, чтобы его можно было идентифицировать, и герметично закрывают защитной крышкой или заглушкой для предотвращения загрязнения.

9.2.3 Установка объемного расхода

Установку объемного расхода осуществляют в чистом помещении с минимальным содержанием твердых фторидов и HF.



1 — предварительный фильтр. *2* — кольцевая прокладка; *3* — фильтр для улавливания HF, *4* — направление потока воздуха через пробоотборник

Рисунок 1 — Схема расположения фильтров

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, подсоединяют 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 насосу выйти на рабочий режим.

9.2.4 Холостые пробы для условий применения

При отборе холостой пробы для условий применения используют один чистый пробоотборник с 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 Выясняют, влияет ли характер рабочего процесса на различие между фактическим воздействием твердых фторидов и HF 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 твердых фторидов и HF в рабочей зоне, то выбирают место отбора проб, достаточно удаленное от рабочих процессов, чтобы твердые фториды и HF 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 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

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

9.5.2 Пробоотборники одноразовые кассетного типа

Если пробы были 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 и 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 цепочки операций по обеспечению сохранности проб (например, см. ASTM D 4840 [8]).

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, что использовать в качестве растворителя: воду (см. 6.1) или элюент (см. 6.4.10 или 6.4.12 в зависимости от методики анализа и типа используемой разделительной колонки) для приготовления анализируемых растворов для определения твердых фторидов и HF.

10.1.2 Приготовление анализируемых растворов проб

10.1.2.1 Открывают кассетные фильтры или пробоотборники (см. 9.5) и переносят оба фильтра в отдельные маркированные сосуды с завинчивающимися крышками (см. 7.2.3.2) или лабораторные стаканы (см. 7.2.3.3), используя чистый пинцет (см. 7.1.6.3), следя за тем, чтобы сторона фильтра с отобранной пробой твердых фторидов была обращена вверх. Аналогичным образом обращаются с холостыми фильтрами (см. 9.2.4).

10.1.2.2 Пипеткой добавляют 5,0 мл воды (см. 6.1) в каждый сосуд с завинчивающейся крышкой (см. 7.2.3.2) или лабораторный стакан (см. 7.2.3.3).

10.1.2.3 Осторожно вращают стаканы для перемешивания их содержимого, следя за тем, чтобы фильтры оставались полностью погруженными в жидкость. Обрабатывают стаканы в ультразвуковой ванне (см. 7.2.5) в течение 15 мин, а затем оставляют погруженными на 1 час при комнатной температуре, периодически вращая и встряхивая. (При желании фильтр для улавливания HF можно не обрабатывать ультразвуком.)

10.1.2.4 Фильтруют каждый раствор пробы через фильтр из ПТФЭ (см. 7.2.3.6), например, с использованием одноразового шприца (см. 7.2.3.7), помещая каждый фильтрат в отдельную маркированную виалу для автоматического пробоотборника хроматографа (см. 7.2.3.8).

10.1.3 Приготовление градуировочных растворов

Приготовляют как минимум пять градуировочных растворов со значениями массовой концентрации фторид-ионов, распределенными в диапазоне от 0,8 до 8 мг·л$^{-1}$. Аккуратно пипеткой переносят соответствующий объем рабочего стандартного раствора фторид-ионов (см. 6.5.2) в отдельные маркированные мерные колбы с одной меткой (см. 7.2.3.1) или в градуированные пробирки для центри-

фуги (см. 7.2.3.4), доводят до метки водой (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Свежие градуировочные растворы готовят ежедневно.

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, 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 фторид-ионам для каждого градуировочного раствора, зарегистрированные с помощью детектора по электропроводности.

10.2.2.2 Используют программное обеспечение хроматографа для получения градуировочной функции, используя линейную регрессию. Повторяют градуировку, если коэффициент детерминации $r^2 \leq 0{,}999$.

Примечание — Если $r^2 \leq 0{,}999$, то возможно, что удаление одной ошибочной градуировочной точки и повторная обработка данных обеспечат получение приемлемой градуировочной функции.

10.2.2.3 Вводят холостые растворы и анализируемые растворы проб (см. 10.1.2) в ионный хроматограф и регистрируют с помощью детектора по электропроводности хроматограммы каждого раствора. Для определения массовой концентрации фторид-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 первичной градуировки и после анализа каждых десяти анализируемых растворов. Если измеренное значение массовой концентрации фторид-ионов в применяемом градуировочном холостом растворе находится выше предела обнаружения метода, определенного в соответствии с 10.3.2, или если измеренная массовая концентрация фторид-ионов при текущей 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, и растворы для контроля качества по 10.4.2.1. Результаты анализа используют для контроля характеристик метода в соответствии с 10.4.2.2.

10.2.2.6 Если обнаружено, что массовая концентрация фторид-ионов превышает верхний предел линейного участка градуировочной функции, то разбавляют анализируемые растворы таким образом, чтобы результаты попадали в область линейности градуировочной функции, и повторяют анализ. При разбавлении растворов добавляют необходимый объем раствора для экстракции, чтобы разбавленные анализируемые растворы и градуировочные растворы совпадали по матрице, и записывают коэффициент разбавления, $f_{dilution}$.

При работе с пробами, в которых ожидается очень высокое содержание фторид-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 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 его характеристик, но он не является пределом обнаружения метода (см. [23]). 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 фторид-ионов, близким к ожидаемому инструментальному пределу обнаружения, разбавляя рабочий стандартный раствор (см. 6.5.2) в соответствии с требуемым коэффициентом разбавления.

10.3.1.3 Проводят не менее десяти измерений анализируемого раствора и вычисляют инструментальный предел обнаружения, 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 [24]), и повторяют действия при значительном изменении условий проведения анализа.

10.3.2.2 Приготовляют не менее десяти предварительных фильтров (см. 7.1.2.1) и не менее десяти фильтров для улавливания HF (см. 7.1.2.2) со связанным фтором в количестве, близком к ожидаемому пределу обнаружения метода, например 1 мкг, путем нанесения на каждый фильтр 0,1 мл раствора, приготовленного путем разбавления рабочего стандартного раствора (см. 6.5.2) с соответствующим коэффициентом разбавления. Приготовляют анализируемые растворы в соответствии с методикой разбавления проб, используемой для приготовления анализируемых растворов проб (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, для фильтра каждого типа. Результаты, полученные для предварительного фильтра, это предел обнаружения метода и предел количественного определения твердых фторидов, а для фильтра для улавливания HF — предел обнаружения метода и предел количественного определения HF.

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, находящимся в области предполагаемого значения предела обнаружения (см. [23]).

10.4 Контроль качества

10.4.1 Холостые лабораторные пробы

Выполняют в отношении холостых реактивов (вода и реактивы) и лабораторных холостых проб (фильтров без введенного аналита) все процедуры подготовки и анализа проб для того, чтобы определить, не происходит ли загрязнение проб при проведении работ в лаборатории. Приготовляют и анализируют холостые реактивы как минимум по одному на каждые 20 проб или одному для партии фильтров и реактивов.

10.4.2 Пробы с введенным аналитом и дублирующие пробы с введенным аналитом

10.4.2.1 Для оценки точности метода для серии проб, выраженной через отношение извлеченного количества к истинному количеству введенного аналита, в процентах, выполняют все процедуры подготовки и анализа в отношении проб с введенным аналитом и дублирующих проб с введенным аналитом. Пробы с введенным аналитом и дублирующие пробы с введенным аналитом состоят из фильтров, на которые был добавлен связанный фторид 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 фторид-ионы, и градуировочные растворы должны быть получены от разных изготовителей.) Приготовляют и анализируют растворы для контроля качества как минимум по одному для партии 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 пробами с удвоенным количеством введенного аналита, 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 E 882 [6].

10.4.3 Аттестованные стандартные образцы

При наличии соответствующих аттестованных стандартных образцов[1)] фторидов 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 лаборатория проводит анализ воздуха на содержание фторидов 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, см. [4]), или запросить в национальном органе по аккредитации лабораторий.

10.5 Неопределенность измерения

Настоятельно рекомендуется, чтобы лаборатория оценивала и представляла неопределенность своих измерений в соответствии с ISO/IEC Guide 98-3 [4]. Оценка включает в себя построение диаграммы причинно-следственной связи (см. [13]) для идентификации отдельных источников случайной и систематической погрешностей методов отбора проб и анализа. Стандартные неопределенности, связанные с этими погрешностями, затем оценивают, определяют экспериментальным путем и включают в так называемый бюджет неопределенности. На конечном этапе суммарную неопределенность умножают на соответствующий коэффициент охвата и получают расширенную неопределенность. Обычно 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 описаны в ISO/IEC Guide 98-3 [4] и приведены в [26] и [27].

2 Руководство по включению неопределенности, связанной с отбором проб, в бюджет неопределенности приведено в [15].

3 Составляющие, которые вносят вклад в случайную изменчивость аналитического метода, обычно учитываются в прецизионности измерений, которую можно оценить 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, на $\sqrt{3}$ (см. 10.2.2.4). Систематические погрешности аналитического метода включают, например, погрешности, связанные с аналитическим извлечением, приготовлением стандартных рабочих растворов, разбавлением анализируемых растворов и т. п.

11 Представление результатов измерений

Массовую концентрацию HF и твердых фторидов в пробах воздуха при атмосферных условиях вычисляют по формулам (2) и (3)

$$\rho_{HF} = \frac{\rho_{F,1} \cdot V_1 \cdot f_{dilution}) - (\rho_{F,0} \cdot V_0)}{V} \cdot f_{conversion}; \quad (2)$$

$$\rho_F = \frac{\rho_{F,1} \cdot V_1 \cdot f_{dilution}) - (\rho_{F,0} \cdot V_0)}{V}, \quad (3)$$

где ρ_{HF} — массовая концентрация HF, в пересчете на связанный фтор, в пробе воздуха, мг/м³;

ρ_F — массовая концентрация твердых фторид-ионов, в пересчете на связанный фтор, в пробе воздуха, мг/м³;

$\rho_{F,0}$ — средняя массовая концентрация фторид-ионов в растворах холостых проб, мг/л;

$\rho_{F,1}$ — массовая концентрация фторид-ионов в анализируемом растворе пробы, мг/л;

V — объем пробы воздуха, л;

V_0 — объем раствора холостой пробы для условий применения, мл;

V_1 — объем анализируемого раствора пробы, мл;

[1)] Аттестованные стандартные образцы могут быть приобретены в комиссии Европейского союза и в Национальном институте стандартов и технологий (NIST). Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО продукции, предлагаемой этим учреждением.

$f_{dilution}$ — коэффициент разбавления ($f_{dilution}$ = 1 при отсутствии разбавления);
$f_{conversion}$ — коэффициент перевода массовой концентрации анионов в массовую концентрацию кислоты (1,053).

12 Характеристики метода

12.1 Эффективность отбора и хранения проб

12.1.1 HF

При лабораторном испытании с использованием искусственной атмосферы кислотного тумана HF была получена эффективность обора проб > 95 % при массовой концентрации HF от 0,13 до 5 мг · м$^{-3}$ и влажности вплоть до 60 %. При относительной влажности 80 % эффективность отбора проб снижается до 60 %. Аналитическое извлечение для HF составило > 95 % после двух недель хранения пробы. Дополнительная информация приведена в [20].

12.1.2 Твердые фториды

При лабораторном испытании с использовании фильтров с введенным аналитом аналитическое извлечение составило > 95 % после четырех недель хранения пробы. Дополнительная информация приведена в [20].

12.2 Пределы количественного определения метода

Предел количественного определения метода (см. [20]) составляет 3,0 мг · л$^{-1}$ для HF и 1,0 мг · л$^{-1}$ для твердых фторидов. Для раствора пробы объемом 5 мл и пробы воздуха объемом 120 л это приблизительно эквивалентно массовой концентрации 0,13 мг·м$^{-3}$ для HF и 0,04 мг·м$^{-3}$ — для твердых фторидов.

12.3 Верхний предел рабочего диапазона измерений

Верхний предел рабочего диапазона измерений метода для HF определяется максимально допустимой загрузкой фильтра для улавливания HF. Было показано, что проскок не происходит при загрузке фильтров вплоть до 1,2 мг HF (что эквивалентно отбору проб в течение 4 ч при массовой концентрации HF 5 мг · м$^{-3}$ для пробы объемом 240 л).

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 HF и твердых фторидов, составило (100 ± 2) % (см. [20]).

12.4.2 Прецизионность для аналитической процедуры

Составляющая коэффициента вариации метода, обусловленная аналитической изменчивостью, $C_{V(analysis)}$, определенная по результатам анализа проб и отобранных в среде искусственной атмосферы кислотного тумана в случае HF и проб с введенным аналитом в случае твердых фторидов, составила от 1,1 % до 3,1 % для HF и от 0,3 % до 3,8 % — для твердых фторидов (см. [20]).

12.5 Неопределенность метода отбора и анализа проб

Оцененная расширенная неопределенность метода при коэффициенте охвата, равном двум, составила для HF < 20 % и для твердых фторидов — < 22 % (см. [20]).

12.6 Влияющие величины

Формиаты или ацетаты могут оказывать значительное мешающее влияние при обнаружении фторидов. Поэтому те вещества в отбираемом воздухе, которые могут быть причиной образования формиатов или ацетатов в растворах проб, приводят к получению завышенных результатов измерений. В подобных случаях подходящей альтернативой является анализ с использованием электрода, селективного к фторид-ионам.

13 Протокол испытаний

13.1 Запись результатов измерений

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

a) 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 работника, проводившего отбор проб;

m) усредненное по времени значение массовой концентрации HF или твердых фторидов в пересчете на связанный фтор в пробе воздуха при температуре окружающей среды и атмосферном давлении или приведенное к стандартным условиям, в миллиграммах на кубический метр;

n) аналитические величины, используемые для вычисления результата измерения, включая массовую концентрацию фторид-ионов в растворах проб и холостых растворах, объем растворов проб и холостых растворов, 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 HF или твердых фторидов на пробу с фильтра;

o) тип(ы) прибора(ов), используемого 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

А.1.1 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 температуры и давления, при которых проводилась проверка градуировки расходомера.

А.1.2 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

$$V_{corr} = q_V \cdot t \cdot \sqrt{\frac{p_1 \cdot T_2}{p_2 \cdot T_1}}, \quad (A.1)$$

где 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.

А.1.3 Для расходомера любого другого типа может потребоваться поправка на давление и температуру. При внесении таких поправок следуют инструкциям изготовителя.

А.2 Приведение массовой концентрации HF в воздухе к стандартным условиям

При необходимости (см. 9.1.3.2) приводят результаты измерения массовой концентрации фторидов к стандартным условиям (например, 293 К и 101,3 кПа) и вычисляют скорректированные массовые концентрации HF, $\rho_{HF,corr}$, мг/м^3, и твердых фторидов $\rho_{F,corr}$, мг/м^3, в пробе воздуха при стандартных условиях по формулам (А.2) и (А.3):

$$\rho_{HF,corr} = \rho_{HF} \frac{(101{,}3 \cdot T_2)}{(p_2 \cdot 293)}, \quad (A.2)$$

$$\rho_{F,corr} = \rho_F \frac{(101{,}3 \cdot T_2)}{(p_2 \cdot 293)}, \quad (A.3)$$

где ρ_{HF} — массовая концентрация HF в пересчете на связанный фтор в пробе воздуха в условиях анализа, мг/м^3;
ρ_F — массовая концентрация твердых фторидов в пересчете на связанный фтор 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 (эквивалентна 20 °С);
101,3 — стандартное атмосферное давление, кПа.

Приложение В
(обязательное)

Фильтрующие материалы

В.1 Предварительные фильтры

Предварительные фильтры используют для улавливания твердых фторидов и отделения их от HF. В некоторых рабочих зонах HF находятся частично в виде кислотного тумана, то есть в виде аэрозоля. В таких случаях капли тумана сначала улавливают с помощью предварительных фильтров, а затем, в процессе отбора проб, HF испаряется и впоследствии улавливается на фильтрах из нитроцеллюлозы, пропитанных щелочным раствором.

HF является сильной кислотой, которая взаимодействует со многими фильтрующими материалами, особенно на силикатной основе, такими как стекловолокно и кварцевое волокно. Поэтому первостепенное значение имеет правильный выбор предварительного фильтра, используемого для улавливания твердых фторидов. В частности, предварительный фильтр должен быть изготовлен из материала, не взаимодействующего с HF. Также используемые фильтры не должны быть изготовлены из материала, который может выделять ацетаты или формиаты (например, ацетилцеллюлоза), так как это может повлиять на результаты хроматографического анализа (см. 12.6).

Мембранные фильтры, изготовленные из ПТФЭ или других фторированных полимеров, фильтры из ПВХ или нитроцеллюлозы с размером пор 5 мкм или менее обычно подходят для использования в качестве предварительных фильтров. Фильтры из кварцевого или стекловолокна непригодны, поскольку они реагируют с HF. Однако уровень содержания аналита и изменчивость для холостых проб могут быть различными в зависимости от поставщика и конкретной партии фильтров. Поэтому рекомендуется удостовериться в том, что каждая партия фильтров пригодна для использования исходя из значения предела количественного определения, полученного по методике, приведенной в 10.3.2.

В.2 Фильтры для улавливания HF

Многие фильтры из полимерных материалов не могут быть использованы в качестве фильтров для улавливания HF из-за наличия у них гидрофобных свойств, делающих их непригодными для пропитки раствором карбоната натрия. Также используемые фильтры не должны быть изготовлены из материалов, которые могут выделять ацетаты или формиаты (например, ацетилцеллюлоза), так как это может повлиять на хроматографический анализ (см. 12.6). Рекомендуется использовать фильтры из нитроцеллюлозы или кварцевого волокна. Однако при использовании фильтров из нитроцеллюлозы уровень содержания аналита и изменчивость для холостых проб могут быть различны в зависимости от поставщика и конкретной партии фильтров.

Перед пропиткой раствором карбоната натрия рекомендуется подтвердить, что уровень содержания фторид-ионов и изменчивость для фильтров из нитроцеллюлозы низкие, а также удостовериться в том, что каждая партия подготовленных фильтров для улавливания HF пригодна для использования исходя из значения предела количественного определения, полученного по методике, описанной в 10.3.2.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам)

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 1042	IDT	ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—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	—	*
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] ISO 3534-2:2006 — *Statistics — Vocabulary and symbols — Part 2: Applied statistics* (ИСО 3534-2:2006, Статистика. Словарь и условные обозначения. Часть 2. Прикладная статистика)

[2] ISO 8756 — *Air quality — Handling of temperature, pressure and relative humidity data* (ИСО 8756, Качество воздуха. Обработка данных по температуре, давлению и относительной влажности)

[3] ISO 9004 — *Managing for the sustained success of an organization — A quality management approach* (ИСО 9004, Менеджмент для достижения устойчивого успеха организации. Подход на основе менеджмента качества)

[4] ISO/IEC Guide 98-3:2008[1] — *Uncertainty of measurement — Part 3. Guide to the expression of uncertainty in measurement* (GUM:1995) [ИСО/МЭК, Неопределенность измерений. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерений (GUM:1995)]

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

[6] ASTM E882 — Standard guide for accountability and quality control in the chemical analysis laboratory (ASTM E882, Стандартное руководство для учета и контроля качества в лаборатории химического анализа)

[7] ASTM E 1370 — *Standard guide for air sampling strategies for worker and workplace protection* (ASTM E 1370, Руководство по разработке методик отбора проб воздуха рабочей зоны для защиты здоровья работников и охраны воздуха рабочей зоны)

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

[9] CEN/TR 15230:2005 — *Workplace atmospheres — Guidance for sampling of inhalable, thoracic and respirable aerosol* fractions (CEH/TO 15230:2005, Воздух рабочей зоны. Руководство по отбору проб вдыхаемой, торакальной и респирабельной фракций частиц аэрозоля)

[10] 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)

[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] 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)

[13] EN 1540:1998 — *Workplace atmospheres — Terminology* (EN 1540.1998, Воздух рабочей зоны. Термины и определения)

[14] 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)

[15] EN 13890 — *Workplace exposure — Procedures for measuring metals and metalloids in airborne particles — Requirements and test methods* (EN 13890, Атмосфера рабочей зоны. Процедуры измерения металлов и металлоидов в находящихся в воздухе частицах. Требования и методы испытаний)

[16] EN 14902:2005 — *Ambient air quality — Standard method for the measurement of Pb, Cd, As and Ni in the PM10 fraction of suspended particulate matter* (ЕН 14902:2005, Качество окружающего воздуха. Стандартный метод для измерения Pb, Cd, As и Ni в PM_{10} фракции взвешенных твердых частиц)

[17] European commission. Council Directive 98/24/EC of 7 April 1998 on the protection of the health and safety of workers from the risks related to chemical agents at work (fourteenth individual Directive within the meaning of Article 16(1) of Directive 89/391/EEC). Available (2010-05-08) at : 0011:0023:EN:PDF

gost.e-ecolog.ru

[1] ISO/IEC Guide 98-3:2008 соответствует ГОСТ Р ИСО 54500.3—2011 «Неопределенность измерений. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерений (GUM:1995)]».

[18] American conference of government industrial hygienists. *Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents; Biological Exposure Indices.* Cincinnati, OH: ACGIH, updated annually

[19] European commission. Commission Directive 2006/15/EC of 7 February 2006 establishing a second list of indicative occupational exposure limit values in implementation of Council Directive 98/24/EC and amending Directives 91/322/EEC and 2000/39/EC. Available (2010-05-08) at gost.e-ecolog.ru : 0036:0039:EN:PDF

[20] Breuer, D. Fluoride and fluorwasserstoff [Fluorides and hydrogen floride]. In: *BGIA Working Folder*, Sheet No. 7512. Berlin: Erich Schmidt, 2006

[21] INRS. Base de données MétroPol (Métrologie des polluants — Évaluation de l'expositionprofessionelle — Méthodes de prélèvement et d'analyse de l'air): Fiche 009 *Anions minéraux*. [Métropol database (Polluant metrology — Determination of workplace exposure — Sampling and air analysis methods): Sheet 009 *Mineral anions*] Nancy: Institut National de Recherche et de Sécurité, updated periodically. Available (2010-07-19) at gost.e-ecolog.ru

[22] Dionex, Dionex reference library, manuals, technical documents, applications, product literature, CD-ROMs, Dionex corporation (updated regularly). Available (2010-07-19) at gost.e-ecolog.ru

[23] Kennedy, E.R., Fischbach, T.J., Song, R., Eller, P.M., Shulman, S. *Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation.* Cincinnati, OH: US Department of Health and Human Sciences, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, 1995. DHHS (NIOSH) Publication 95-117. Available (2010-07-19) at gost.e-ecolog.ru

[24] 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 Available (2010-07-19) at: gost.e-ecolog.ru

[25] BAM. EPTIS (European Information System on Proficiency Testing Schemes) Database. Berlin:Federal Ministry of Economics and Technology (BMWi), Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM). Available (2010-07-19) at gost.e-ecolog.ru

[26] 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

[27] 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

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.30 Т58

Ключевые слова: воздух, рабочая зона, твердые фториды, фтороводородная кислота, отбор проб, анализ, ионная хроматография, анализируемые растворы

Редактор *А.В. Маркин*
Технический редактор *В Н. Прусакова*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *Ю.В. Деменинной*

Сдано в набор 16.04.2014. Подписано в печать 12.05.2014. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,72. Уч.-изд. л. 3,30. Тираж 60 экз. Зак. 2016.

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

gost.e-ecolog.ru