ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 16258-1— 2017

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Анализ вдыхаемого кристаллического кремния методом рентгеновской дифракции

Часть 1

Метод прямого измерения с применением фильтра

(ISO 16258-1:2015, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (АО «НИЦ КД») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии 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 14 сентября 2017 г. № 1118-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 16258-1:2015 «Воздух рабочей зоны. Анализ вдыхаемого кристаллического кремния методом рентгеновской дифракции. Часть 1. Метод прямого измерения с применением фильтра» (ISO 16258-1:2015 «Workplace air — Analysis of respirable crystalline silica by X-ray diffraction — Part 1: Direct-on-filter method», IDT).

Международный стандарт разработан Техническим комитетом ТС 146/SC.

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2017

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
3.1 Основные определения . . . 2
3.2 Отбор проб . . . 2
3.3 Анализ . . . 4
3.4 Статистика . . . 4
4 Основные принципы . . . 5
5 Отбор проб . . . 6
5.1 Оборудование для отбора проб . . . 6
5.2 Отбор проб . . . 7
5.3 Транспортирование . . . 8
6 Методика анализа . . . 9
6.1 Оборудование и устройства . . . 9
6.2 Гравиметрический анализ вдыхаемой пыли . . . 10
6.3 Рентгенофазовый анализ . . . 10
6.4 Градуировочная кривая . . . 10
6.5 Обработка пробы . . . 12
6.6 Анализ пробы . . . 12
7 Проведение вычислений . . . 12
7.1 Гравиметрический анализ . . . 12
7.2 Рентгенофазовый анализ . . . 12
7.3 Концентрация ВКК . . . 13
8 Рабочие характеристики . . . 13
8.1 Предел обнаружения . . . 13
8.2 Минимальное определяемое значение . . . 14
8.3 Предел количественного определения . . . 14
8.4 Неопределенность . . . 14
8.5 Различия между пробоотборниками . . . 14
8.6 Различия в подходах к анализу . . . 14
9 Протокол испытаний . . . 15
Приложение А (справочное) Примеры рабочих условий прибора . . . 16
Приложение В (справочное) Параметры сбора данных . . . 17
Приложение С (справочное) Коррекция поглощения отраженного излучения . . . 18
Приложение D (справочное) Диапазон типичных значений предела обнаружения . . . 20
Приложение Е (справочное) Типичная расширенная неопределенность прямого метода анализа фильтра . . . 20
Приложение F (справочное) Различие между пробоотборниками . . . 21
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам . . . 22
Библиография . . . 23

Введение

Вдыхаемый воздух, содержащий частицы кристаллического кремния, оказывает негативное влияние на здоровье работников во многих отраслях промышленности. Специалистам в области промышленной гигиены и охраны труда необходимо определять эффективность мероприятий, предпринимаемых для контроля вредных воздействий в воздухе рабочей зоны. С целью оценки воздействия на работника, эффективности мер или защиты органов дыхания во время работы осуществляются отбор и последующее измерение проб воздуха, содержащего кристаллический кремний. Применяемый метод анализа рентгеновской дифракции кристаллического кремния в пробе вдыхаемой пыли, отобранной на фильтре, используется во многих странах для измерения и оценки воздействия вдыхаемого кристаллического кремния (ВКК). С помощью приведенного метода так же четко различаются основные модификации кристаллического кремния.

В настоящем стандарте определяется порядок проведения анализа ВКК непосредственно в пробе, собранной на фильтре. Особое требование заключается в том, что фильтр пробоотборника должен иметь диаметр 25 мм. Описание метода также включает рассмотрение оптимальных параметров прибора и доступных на момент публикации различных типов детекторов. Настоящий стандарт применяется в сочетании с ИСО 24095.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Анализ вдыхаемого кристаллического кремния методом рентгеновской дифракции

Часть 1

Метод прямого измерения с применением фильтра

Workplace air. Analysis of respirable crystalline silica by X-ray diffraction. Part 1. Direct-on-filter method

Дата введения — 2018—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения вдыхаемого кристаллического кремния (ВКК) в пробах воздуха, отобранных на фильтры диаметром 25 мм методом рентгеновской дифракции с использованием аналитического подхода, в котором пыль, отобранная на фильтр, напрямую определяется прибором. Настоящий стандарт содержит информацию об инструментальных параметрах, чувствительности различных пробоотборных устройств, использовании различных фильтров и коррекции эффектов поглощения. Определяемый в настоящем стандарте ВКК включает в себя наиболее распространенные полиморфные модификации кварца и кристобалита. Менее распространенные модификации кристаллического кремния, такие как тридимит, не включены в область применения настоящего стандарта в связи с недоступностью стандартных образцов. При определенных условиях (т. е. при низкой запыленности и низком содержании кремния) аналитический подход, приведенный в настоящем стандарте, не отвечает требованиям расширенной неопределенности согласно [5]. Руководство по расчету неопределенности измерений ВКК приведено в ИСО 24095.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

ISO 13137, Workplace atmospheres. Pumps for personal sampling of chemical and biological agents. Requirements and test methods (Воздух рабочей зоны. Насосы для индивидуального отбора проб химических и биологических веществ. Требования и методы испытаний)

ISO 15767, Workplace atmospheres. Controlling and characterizing uncertainty in weighing collected aerosols (Воздух рабочей зоны. Точность взвешивания аэрозольных проб)

ISO 24095, Workplace air. Guidance for the measurement of respirable crystalline silica (Воздух рабочей зоны. Руководство по измерению содержания взвешенного кристаллического диоксида кремния)

Издание официальное

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 Основные определения

3.1.1

частицы аэрозоля (airborne particles): Мелкие частицы материала, в твердой или жидкой форме рассеянные в воздухе.

Примечание — Из частиц аэрозоля состоит сигаретный дым, дым, туман или морской туман.

[ЕН 1540]

3.1.2

аэрозоль (aerosol): Смесь газа (пара) и распределенных в нем твердых частиц.
[ЕН 1540]

3.1.3 **вдыхаемый кристаллический кремний;** ВКК (respirable crystalline silica, RCS): Частицы кристаллического кремния, проникающие в разветвленные дыхательные пути, в соответствии с нормативом по респирабельной фракции, приведенным в ИСО 7708.

3.1.4

воздействие путем вдыхания (exposure by inhalation): Ситуация, при которой химическое вещество присутствует в воздухе, вдыхаемом человеком.
[ЕН 1540]

3.1.5

предельное значение профессионального воздействия; ПЗПВ (occupational exposure limit value, OELV): Предельно допустимое значение усредненного по времени содержания химического вещества в воздухе зоны дыхания работника, отнесенное к установленному регламентированному периоду.
[ЕН 1540]

Примечание — В большинстве случаев предельные значения относят к регламентированному периоду 8 ч, а иногда к более коротким периодам или разным диапазонам содержания. Предельные значения твердых частиц аэрозоля и газовых смесей выражают в мг/м^3 или кратных им единицах для реальных условий (температура, давление) в рабочей зоне.

3.1.6

рабочая зона (workplace): Специализированный(е) участок (участки), в котором(ых) осуществляется производственная деятельность.
[ЕН 1540]

3.2 Отбор проб

3.2.1

пробоотборник аэрозоля, пробоотборник частиц (аэрозоля) [aerosol sampler, (airborne) particle sampler, (airborne) particulate sampler]: Пробоотборник, используемый для транспортирования твердых частиц аэрозоля на улавливающую подложку.
[ЕН 1540]

3.2.2

улавливающая подложка, пробоотборная подложка, улавливающая среда, пробоотборная среда (collection substrate, sampling substrate, collection medium, sampling medium): Среда, на которую частицы химических и/или биологических веществ улавливаются для дальнейшего анализа.
[EH 1540]

Примечания

1 Примерами улавливающих подложек для частиц аэрозоля являются различные фильтры, пенополиуретаны и пробоотборные кассеты.

2 В настоящем стандарте под улавливающей подложкой подразумевают фильтры определенного диаметра.

3.2.3

лабораторная холостая проба (laboratory blank): Неиспользованная улавливающая подложка, взятая из той же партии, что и подложка для отбора реальных проб, но не покидавшая лаборатории.
[EH 1540]

Примечание — Результаты, полученные при анализе лабораторной холостой пробы, используют для корректировки результатов анализа реальной пробы с учетом загрязнения кристаллическим кремнием и/или другими мешающими веществами.

3.2.4

холостая проба (field blank): Неиспользованная улавливающая подложка, взятая из той же партии, что и подложка для отбора реальных проб, за исключением самого отбора пробы.
[EH 1540]

Примечания

1 Холостую пробу транспортируют к месту отбора проб, устанавливают в пробоотборник и затем возвращают в лабораторию для анализа так же, как и реальную пробу.

2 Результаты, полученные при анализе холостой пробы, используют для идентификации загрязнения реальной пробы, возникающего вследствие действий с пробой на месте и при транспортировании.

3.2.5

зона дыхания (breathing zone): Пространство вокруг лица работника, из которого поступает вдыхаемый воздух.
[EH 1540]

Примечание — Технически зона дыхания представляет собой полусферу (обычно принимается радиус 0,3 м), расположенную перед лицом человека, с центром в середине линии, соединяющей уши. Основание полусферы проходит через эту линию, темя и гортань. Это техническое определение не применимо, когда используют средства индивидуальной защиты органов дыхания.

3.2.6

индивидуальный пробоотборник (personal sampler): Пробоотборник, прикрепляемый к одежде человека, при помощи которого отбирают пробы газов, паров или частиц аэрозоля в зоне дыхания для определения воздействия химических и/или биологических веществ.
[EH 1540]

3.2.7

индивидуальный отбор проб (personal sampling): Отбор проб с использованием индивидуального пробоотборника.
[EH 1540]

3.2.8

линия отбора проб (sampling train): Линия отбора проб твердых частиц аэрозоля с использованием оборудования для отбора проб, насоса и соединительных трубок.

[ЕН 1540]

3.3 Анализ

3.3.1

предел обнаружения; ПО (limit of detection, LOD): Наименьшее содержание аналита, при котором он может быть обнаружен с заданной доверительной вероятностью.

Примечания

1 Предел обнаружения может быть вычислен как трехкратное стандартное отклонение холостых измерений. В таком случае существует 50 %-ная вероятность, что аналит не будет обнаружен, когда он будет присутствовать в пробе при концентрации из предела обнаружения.

2 Предел обнаружения может быть использован в качестве порогового значения определения какого-либо вещества с известной доверительной вероятностью.

3 Для многих методик анализа предел обнаружения рассчитывают путем умножения стандартного отклонения измерения холостых проб (примерно 10) на три. Необходимо отметить, что есть некоторые разногласия между сигналом и массой, когда измеряется очень маленькая масса ВКК, и специфическая формула для определения ПО с использованием статистических данных, основанных на нормальном распределении, не приводится в этом руководстве. Образцы, используемые для градуировки, не соответствующие матрице и протоколу, при определении ПО по трем стандартным отклонениям от фонового шума могут давать оптимистические представления о возможности метода при анализе реальных образцов. Аналитики должны это учитывать при анализе образцов ВКК (ИСО 24095).

[ЕН 1540]

3.3.2

предел количественного обнаружения; ПКО (limit of quantification, LOQ): Наименьшая масса аналита, которую можно оценить с заданной доверительной вероятностью с учетом матричных эффектов в пробе.

Примечания

1 Предел количественного обнаружения может быть рассчитан как десятикратное стандартное отклонение холостых измерений.

2 Значение предела количественного обнаружения может быть использовано в качестве порогового значения для точного измерения.

3 Вместе с пределом количественного обнаружения, определяемым по экспериментальной оценке, основанной на 10 степенях свободы, оценка величины порогового значения предела количественного обнаружения имеет 95 %-ную вероятность попадания в интервал, равный ± 31 % вокруг истинного значения, при 95 %-ной степени достоверности в оценке.

[ЕН 1540]

3.4 Статистика

3.4.1

точность (accuracy): Степень совпадения между результатом испытания и принятым референтным значением.

[ЕН 1540]

3.4.2

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

[ЕН 24095]

3.4.3

извлечение метода (method recovery): Отношение определенного в воздухе содержания химического вещества к его реальному содержанию.
[ЕН 1540]

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

Примечание — 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.

3.4.5

прецизионность (precision): Степень соответствия друг другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.
[ИСО 6879]

3.4.6

истинное значение (true value): Значение, которое характеризует качественную или количественную характеристику, точно определенную при тех условиях, при которых ее рассматривают.
[ЕН 3534]

3.4.7

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 [4] эти два случая рассмотрены как оценка неопределенности по типу А и типу В соответственно.

[ИСО 3534]

4 Основные принципы

Настоящий стандарт устанавливает метод прямого определения ВКК в пыли, отобранной на фильтр диаметром 25 мм, когда желательно ограничить или не проводить пробоподготовку. Массу ВКК на фильтре определяют по интенсивности отражения рентгеновских лучей, сопоставляя со значениями интенсивности рентгеновской дифракции известного количества стандартного вещества ВКК. По известному объему отобранного воздуха рассчитывают концентрацию ВКК. Поскольку различные аэрозольные пробоотборники для вдыхаемой осевшей пыли отбирают пробу на поверхность фильтра по-разному, рентгеновский спектрометр, используемый для прямого анализа фильтра, должен быть соответствующим образом откалиброван. Если частицы пробы на фильтре проникают слишком глубоко в материал, то рентгеновские лучи не могут проникнуть так глубоко в глубь фильтра, а также излучение может быть поглощено матрицей пробы. Метод основан на предположении, что при оседании пыли меньше критической массы глубина проникновения пробы на фильтре небольшая и соответственно незначительны эффекты поглощения. Точка, в которой поглощение становится значительным, будет зависеть от толщины и массового коэффициента поглощения пыли на поверхности фильтра. Принято

считать, что пробы большинства промышленных сред/районов не подвергаются значительному воздействию поглощения. На основании измерения прозрачности серебряного фильтра или алюминиевой пластины через осевшую пыль можно внести корректировку для рентгеновского поглощения.

5 Отбор проб

Руководство и требования по отбору проб ВКК приведены в ИСО 24095. Общее руководство для отбора проб респирабельной фракции аэрозоля приведено в [7].

5.1 Оборудование для отбора проб

5.1.1 Пробоотборники

5.1.1.1 Характеристика используемых пробоотборников должна соответствовать критериям для респирабельной фракции пыли в соответствии с ИСО 7708.

5.1.1.2 Необходимо использовать пробоотборники, в которых в качестве улавливающей среды применяют 25-миллиметровые фильтры. Импакторы для частиц и пробоотборники, использующие прокладку из пеноматериалов, такие как CIP 10, не подходят для данного метода определения.

Примечания

1 Хотя калибровки с использованием фильтров диаметром 37 мм были проведены, было признано, что данные фильтры не могут быть использованы вследствие неравномерного распределения пыли на поверхности фильтра.

2 В приложении F предоставлена информация о характеристиках различных пробоотборников с 25-миллиметровым фильтром для отбора проб респирабельной фракции, используемых в настоящее время.

5.1.1.3 Каждый пробоотборник должен быть промаркирован уникальным номером для выявления пробоотборников, которые начинают показывать низкие результаты после долгосрочного периода работы.

5.1.2 Фильтры

5.1.2.1 Фильтры должны иметь диаметр 25 мм и эффективность поглощения респирабельной фракции не менее 99 %.

5.1.2.2 Важно знать состав фильтра, используемого для отбора проб, так как он напрямую влияет на методику анализа. Типы фильтров, обычно используемые для отбора проб и прямого определения ВКК методом РД, их преимущества и недостатки, приведены в таблице 1.

5.1.2.3 Материалы фильтра, приведенные в таблице 1, обычно не оказывают мешающего влияния на основные отражения кварца (101), (100) и (112) и кристобалита (101), (200 и 112) и (102). Однако примеси, введенные в процессе изготовления фильтра, в зависимости от материала могут увеличить отражение. Поэтому фильтры каждой партии следует регулярно проверять, чтобы выявить возможные мешающие влияния и уровни фона.

5.1.2.4 Комбинированные отражения кристобалита (200 и 112) иногда трудно измерить, поскольку они расположены близко к отражению серебра (100).

5.1.2.5 Переменный фон также оказывает влияние на четкость дифракционных максимумов, увеличивая предел обнаружения для ВКК. Серебряные фильтры обладают наименьшей изменчивостью и имеют низкие уровни фона, поэтому могут применяться при определении низких пределов обнаружения.

5.1.2.6 Взвешивания должны быть выполнены в соответствии с ИСО 15767. Фильтры не следует взвешивать в кассетах, так как при этом происходят значительные колебания веса [21].

5.1.2.7 Фильтры из серебра и смешанных эфиров целлюлозы более жесткие, их легко взвешивать и загружать в пробоотборник. Фильтры из поливинилхлорида и поликарбоната достаточно гибкие и требуют бережного обращения.

5.1.2.8 Серебряный фильтр, используемый для отбора проб, позволяет вносить корректировки поглощения при анализе в случае сильно загруженного фильтра (приложение С). При использовании органического фильтра для отбора проб и анализа коррекция эффектов поглощения может осуществляться путем измерения интенсивности отражения металлической подложки, в случае если материал обладает высокой или средней прозрачностью для рентгеновского излучения (табл. 1).

5.1.2.9 Высокие значения обратного давления могут повлиять на время отбора проб, поэтому желательно выполнять отбор в течение полной 8-часовой смены. В таблице 1 показано, что при использовании фильтра и насоса, который не справляется с противодавлением, приведенным в таблице, не может достигаться или поддерживаться скорость потока 2,2 дм^3/мин [10].

5.1.2.10 Приведенный в настоящем стандарте неразрушающий метод позволяет повторно проанализировать пробы. Для хранения проб пыли хорошо подходят фильтры из органических материалов. Серебряные фильтры окисляются на воздухе, образуя слой оксидной пленки темного цвета. Для предотвращения окисления необходимо хранить пробы с серебряным фильтром в герметичном контейнере.

Таблица 1 — Материалы фильтра для прямого анализа на фильтре

Материал фильтра (размер пор)	Отбор проб	Взвешивание	Анализ рентгеновской дифракции								
	Противодавление при 2,2 дм³/мин кПа	Стабильность взвешивания[a]	Мешающее отражение						Флуктуации излучения фона		Коррекция массового поглощения
			кварц			кристобалит			кварц		Прозрачность фильтра по отношению к рентгеновским лучам
			101	100	112	101	200	102	101	100	
Серебро (0,8 мкм)	1,7	высокая	нет	нет	нет	нет	да	да	низкая	низкая	не прозрачный
ПВХ (5 мкм)	0,5	высокая	нет	нет	нет	нет	нет	нет	низкая	низкая	низкая
СЭЦ (0,8 мкм)	3,2	низкая	нет	нет	нет	нет	нет	нет	высокая	высокая	средняя
Поликарбонат (0,8 мкм)	неизвестно	высокая	нет	нет	нет	нет	нет	нет	низкая	низкая	высокая

[a] Вес стабильный при условии снятия электростатического заряда.

5.1.3 Насосы для отбора проб

Насосы для отбора проб должны соответствовать требованиям ИСО 13137.

5.1.4 Расходометры

Расходометры для отбора проб должны соответствовать требованиям ИСО 13137.

5.1.5 Другое требуемое оборудование

Может потребоваться другое оборудование для отбора проб, включая следующее:

a) пояса или ремни безопасности, с помощью которых удобно фиксировать насосы для отбора проб;

b) гибкий шланг для подключения пробоотборника к насосу для отбора проб;

c) средство для транспортирования проб от рабочей зоны в лабораторию, которое сводит к минимуму возможность случайного переноса отобранной пыли от подложки (фильтра). Транспортирование, как правило, требует наличия крышек или чехлов для пробоотборников, кассет с фильтрами или другими подложками в соответствии с инструкцией по эксплуатации устройств.

Примечание — Термометр (с точностью до 1 °С) и барометр (с точностью до 0,1 кПа) для измерения атмосферного давления и температуры должны быть откорректированы в соответствии со скоростью потока в случаях, когда температура и давление во время использования отличаются от условий, при которых расходомер был откалиброван (ИСО 24095).

5.2 Отбор проб

Общее руководство по отбору проб респирабельной фракции аэрозоля приведено в [7], руководство для измерения ВКК приведено в ИСО 24095.

5.2.1 Пробоотборники необходимо очищать перед использованием, чтобы предотвратить загрязнение от предыдущего анализа. Разбирают детали, контактирующие с пылью (с использованием инструкции по эксплуатации, при необходимости), помещают в моющее средство, ультразвуком удаляют мелкую пыль и промывают водой. Перед сборкой устройства детали необходимо высушить.

5.2.2 Предварительно взвешивают каждый уникально идентифицированный фильтр (в том числе не менее трех фильтров для холостых проб) с точностью как минимум до 0,01 мг, чтобы избежать загрязнения и повреждения, используя пинцет с плоскими концами в соответствии с ИСО 15767.

5.2.3 Помещают предварительно взвешенный фильтр в пробоотборник и соединяют его с насосом для отбора проб.

Примечание — Для некоторых типов пробоотборников может потребоваться иной порядок, необходимо ознакомиться с инструкцией по эксплуатации.

5.2.4 Необходимо убедиться, что каждый загруженный пробоотборник был проверен на наличие утечек. Испытание на герметичность используют в качестве проверочного испытания на правильность сборки [11].

Примечания

1 Возникновение утечек может изменить производительность пробоотборника, что также повлияет на отклик рентгенофазового анализа (РФА).

2 Для оценки утечек перезапуска доступны два испытания на герметичность: испытание утечки на число частиц, проведенное с помощью оптического счетчика или конденсационного счетчика частиц [11], и испытание утечек по перепаду давления, выполненное с использованием микроманометра [12].

5.2.5 Подключают пробоотборник и устанавливают скорость расхода на значение, указанное для пробоотборника, в пределах ± 2,5 %. Максимальное отклонение расхода (до и после отбора проб) не должно превышать 5 %.

5.2.6 Для персонального отбора проб в рабочей зоне пробоотборник прикрепляют к рабочему в пределах его зоны дыхания, насос прикрепляют к ремню или поясу и подсоединяют его длинной гибкой трубкой к пробоотборнику без ущерба для комфорта рабочего или его деятельности.

5.2.7 С каждого участка, где проводился отбор проб, необходимо сохранить как минимум один неиспользованный фильтр в пробоотборнике в качестве холостой пробы.

5.2.8 Для начала отбора проб необходимо включить насос и зафиксировать время.

5.2.9 Минимальное время отбора проб рассчитывают, принимая во внимание предел количественного определения рентгеновского метода для ВКК (см. 8.3) и расход системы отбора проб, так чтобы можно было легко оценить соответствие предельному значению профессионального воздействия.

Примечания

1 Для комплексного испытания по возможности должна быть выбрана полная рабочая смена. Длительное время отбора повышает точность измерения всех пробоотборников, в случае если фильтр не перегружается.

2 Необходимо следить за тем, чтобы фильтр не был перегружен.

3 При отборе проб в условиях применения с высокой изменчивостью могут наблюдаться потенциальные потери пробы в пределах пробоотборника, т. е. в пространстве между входным отверстием пробоотборника и фильтром [13]. Такие потери визуально не заметны и не могут быть определены количественно прямым методом на фильтре.

5.2.10 В конце отбора проб выключают насос, записывают время и вычисляют продолжительность отбора проб. Проверяют объемный расход для отбора проб в соответствии с пунктом 5.2.5.

5.2.11 Документируют всю информацию об отборе проб. Для лабораторного анализа необходимы следующие данные или информация:

a) тип пробоотборника, используемого для отбора проб;
b) тип фильтра для отбора проб;
c) уникальный идентификационный номер каждой пробы;
d) объем отобранного воздуха;
e) информация о производственном процессе, который может повлиять на оценку результатов.

5.2.12 В идеальном случае необходимо отобрать пробу пыли, представительную для рабочего места или рабочей деятельности, для того чтобы дать возможность аналитику оценить возможные мешающие влияния. В отсутствие информации о материалах, участвующих в производственном процессе, сильно загруженный пробой фильтра или проба осевшей пыли могут являться ее качественным источником. Такой качественный анализ предоставляет полезную информацию для врачей по гигиене труда (например, при отборе проб в новом производственном процессе или в процессе, где материалы, участвующие в производственной деятельности, могут измениться).

5.3 Транспортирование

Аэрозольные пробоотборники следует транспортировать в вертикальном положении, чтобы избежать возможного осаждения пыли на фильтр для пробы воздуха с пылесборника. В некоторых пробоотборниках для надежной транспортировки фильтров можно использовать кассеты. При оказании давления на поверхность пыли, отобранной на фильтр, особенно во время переноса фильтра из кассеты или пробоотборника, могут произойти потери пробы. Потери пробы могут возникнуть, например, если поверхность соприкасается с пинцетом, уплотнительными кольцами или краем пробоотборника.

Фильтры в процессе отбора проб могут получить какой-либо заряд и притянуть к себе частицы. Потери пыли с поверхности фильтра или в кассете должны быть отмечены в протоколе испытаний.

Примечание — Фильтр загрузкой до 4 мг для респирабельной фракции можно транспортировать почтовыми службами без существенных потерь при условии, что используют соответствующие держатель фильтра и контейнер, предназначенный для предотвращения повреждений [14].

6 Методика анализа

6.1 Оборудование и устройства

6.1.1 Система для рентгенофазового анализа

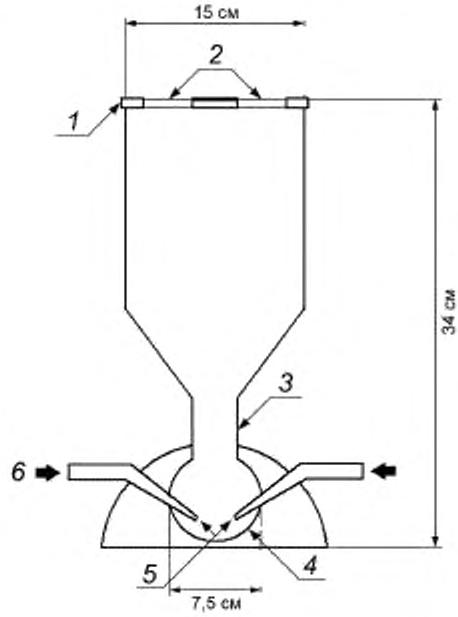
Для определения используется рентгеновский порошковый дифрактометр с геометрией отражения. Наиболее широко используются дифрактометры Брэгга—Брентано с полуфокусирующей геометрией с медной или кобальтовой мишенью.

6.1.2 Весы

Для подготовки градуировочных проб требуются микровесы, способные взвешивать ± 1 мг или более, в диапазоне от 0 до 5 г. При взвешивании фильтров необходим электростатический воздухоочиститель.

6.1.3 Генератор пыли

Необходимо устройство для создания и поддержания в атмосфере стандартной пыли. Пример такого устройства приведен на рисунке 1 [15]. Он изготовлен из боросиликатного стекла с крышкой из акрилового стекла. Аэрозоль пыли генерируют в верхней цилиндрической камере, кратковременно выпуская сжатый воздух, содержащийся в нижней камере. Оборудование для отбора проб должно быть подготовлено в соответствии с 5.2.1, 5.2.6 и 5.2.10. Пробоотборники устанавливают в верхней части устройства. Чтобы избежать агломерации и взаимодействия зарядов между пылью и фильтром внутри аэрозольного пробоотборника, рекомендуется заземлить устройство.



1 — акриловая стеклянная крышка; *2* — отверстия для циклонного пробоотборника, *3* — конус B29/32 и муфтовое соединение; *4* — чаша для пробы, *5* — отверстия диаметром 1 мм; *6* — сжатый воздух приблизительно при 50 psi (344,738 кПа)

Рисунок 1 — Оборудование для генерирования аэрозоля

6.1.4 Стандартные материалы

Для градуировки необходимо использовать стандартный образец пыли с известной степенью чистоты и кристалличности. В национальном институте науки и технологии США (NIST) разработали стандартные эталонные материалы (SRM) для вдыхаемого кварца (серия 1878) и для вдыхаемого кристобалита (серия 1879). В работе Стейси и др. приведены различные стандартные материалы для анализа кварца и их расчетные значения [16]. Материал, используемый для градуировки, должен соответствовать рекомендациям, установленным в ИСО 24095.

6.1.5 Реагенты

Для прямого метода анализа с помощью фильтров реагенты обычно не требуются.

6.1.6 Корректировка дрейфа интенсивности излучения пробы

Для коррекции дрейфа в интенсивности излучения с течением времени применяются алюминиевые пластины или другой подходящий прочный материал. Часто используются пластины оксида алюминия, NIST SRM 1976b.

6.2 Гравиметрический анализ вдыхаемой пыли

Приведенный метод анализа предполагает, что гравиметрические измерения для вдыхаемой пыли проводят перед анализом пробы ВКК и документированием этого значения. Значения массы пыли на фильтре необходимы для оценки качества результатов и выявления потенциальной потребности в коррекции из-за эффектов поглощения излучения пробой. Некоторые методы, утвержденные в национальных стандартах, требуют определения процентного содержания кварца в респирабельной фракции пыли. Взвешивание проводят в соответствии с ИСО 15767.

6.3 Рентгенофазовый анализ

6.3.1 Параметры устройства

Прибор должен обеспечивать оптимальные условия для интенсивности, а не для разрешающей способности. В идеале входные щели и маска должны быть разработаны так, чтобы позволить облучить большинство фильтров с пробами. Например, целесообразно установить входные щели, способные облучать 18 мм площади пробы. Рекомендовано использовать трубки с широким фокусом, так как они распределяют большие единицы потока на площадь пробы фильтра. В основном используют мощность, равную по меньшей мере 1,6 кВт, хотя более высокие значения дают лучшую чувствительность. Примеры инструментальных параметров приведены в приложении А.

6.3.2 Параметры сканирования

Параметры сканирования должны быть оптимизированы для достижения минимальной инструментальной прецизионности, равной 4 %, при анализе пробы с массой ВКК, близкой к ПЗПВ. Это достигается за счет изменения параметров измерения (время счета и размер шага) до точки, в которой дальнейшее улучшение прецизионности возможно лишь при измерении фильтра с известной массой ВКК. Обычно используют массы, равные предельному и половинному значению воздействия на рабочем месте. Производители предоставляют множество приборов с разным программным обеспечением, и они могут иметь разные подходы для сбора данных. Как правило, вокруг каждого РФА отражения собирают данные в диапазоне 2° 2θ, хотя некоторые программы для количественной оценки могут потребовать больший диапазон сканирования. Примеры параметров сбора данных приведены в приложении В.

6.4 Градуировочная кривая

Процедура градуировки заключается в подготовке испытательных фильтров для градуировки, загруженных известным количеством ВКК, и установлении зависимости значения интенсивности пика от массы стандартного образца ВКК. Пыль должна откладываться на фильтрах фактически таким же способом, как и в пробе аналита, полученной при отборе проб аэрозоля ВКК в камере генерирования облаков пыли, с использованием того же оборудования, как приведено в 5.2.1—5.2.6 и 5.2.10. Объем осевшего ВКК определяют перед и после взвешивания, с поправкой на степень кристалличности эталонного материала, используемого для загрузки фильтров для градуировки. При загрузке тонким слоем до критического значения массы пыли (приложение С) интенсивность рентгеновской дифракции представляет собой линейную зависимость от массы, присутствующей на фильтре в зоне облучения, падающего пучка рентгеновского излучения. При большой загрузке поглощение рентгеновского излучения нельзя считать пренебрежимо малой величиной, и в таких случаях требуется специальная коррекция (приложение С).

Подробная процедура построения градуировочных кривых приведена в следующих разделах. Руководство для градуировки приведено в [2].

6.4.1 Готовят, по крайней мере, 12 фильтров и еще 3 фильтра, которые будут использованы в качестве лабораторных холостых проб, из одной партии, промаркированных соответствующим образом.

6.4.2 В соответствии с ИСО 15767 проверяют фильтры и взвешивают их с точностью до 0,001 мг. Необходимо убедиться, что три последовательных взвешивания одного и того же фильтра находятся в пределах 15 мкг (1σ). Для поликарбонатного и серебряного фильтров необходимо убедиться, что три последовательных взвешивания находятся в пределах 3 мкг (1σ).

Примечание — Большой вклад в неопределенность градуировки вносит точность взвешивания фильтров [1].

6.4.3 Оборудование, используемое для получения аэрозольной пыли (рисунок 1), должно быть размещено в вытяжном шкафу для предотвращения любого потенциального воздействия.

6.4.4 Помещают предварительно взвешенный фильтр в пробоотборник, который будет использован для отбора проб.

6.4.5 Подсоединяют пробоотборник с насосом для отбора проб. Насос обычно располагают на некотором отдалении от оборудования и соединяют трубкой с пробоотборником.

6.4.6 Генерируют аэрозольные частицы стандартной пыли внутри оборудования и отбирают пробы пыли для получения градуировочных фильтров, загруженных в пределах минимального диапазона, приблизительно 0,1- или 2-кратного значения ПЗПВ, для пробы, отобранной за период отбора проб, обычно используемый на рабочем месте:

$$\text{Верхний предел} = \text{ПЗПВ}, \frac{мг}{м^3} \cdot \text{расход}, \frac{дм^3/мин}{1000} \cdot \text{время отбора проб, мин} \times \times \text{коэффициент загрузки 2} \quad (1)$$

$$\text{Нижний предел} = \text{ПЗПВ}, \frac{мг}{м^3} \cdot \text{расход}, \frac{дм^3/мин}{1000} \cdot \text{время отбора проб, мин} \times \times \text{коэффициент загрузки 0,1} \quad (2)$$

Примечания

1 Фильтры с небольшой массой ВКК (менее 50 мкг) трудно подготовить с высокой прецизионностью и точностью.

2 Обратите внимание: не следует создавать избыток давления в стеклянной камере.

6.4.7 Повторно взвешивают градуировочные фильтры и лабораторные холостые пробы. Массу эталонного материала, осевшего на фильтре M_{RM}, вычисляют как разность веса до и после отбора проб, скорректированную с учетом стабильности взвешивания. Корректировка осуществляется путем вычитания изменения средней массы холостой пробы из изменения массы активных проб (ИСО 15767).

6.4.8 Значение массы ВКК, осевшего на фильтре M_{RCS}, вычисляют из массы эталонного материала M_{RM}, полученного путем взвешивания, с учетом степени кристалличности X_{RM} по формуле

$$M_{RCS} = M_{RM} \cdot X_{RM}. \quad (3)$$

6.4.9 Устанавливают поочередно каждый фильтр в дифрактометр и измеряют интенсивность дифракции по трем самым четким отражениям ВКК на градуировочных фильтрах.

6.4.10 Периодически измеряют интенсивность рентгеновского излучения для введения корректировки на дрейф, через каждую серию проб.

6.4.11 Среднее значение площади пика интенсивности отражения пробы I_M^0, измеренное для введения корректировки на дрейф, должно быть записано и позднее использовано для введения этой корректировки.

6.4.12 Если масса пыли, осевшей на фильтре, превышает критическую массу, то измеряют интенсивность отражения от стандартного образца, выбранного для коррекции поглощения, с загруженной пробой и без пробы (приложение С).

6.4.13 Используя значение интенсивности каждого отражения (скорректированного в случае поглощения, при необходимости), проводят линию тренда из отношения между ответным сигналом и массой ВКК на загруженном фильтре. Основное предположение для построения кривой состоит в том, что градуировочная функция линейна, поэтому должны быть определены наклон и отрезок, отсекаемый этой прямой линией от оси [2].

Примечания

1 Проводят линию тренда через нуль на пересечении осей координат или используют взвешенную регрессию для достижения необходимой прецизионности подсчета. Если результаты являются воспроизводимыми, например при проверке квалификации или при работе со стандартными пробами, то может быть применена регрессия с отсекаемыми на осях отрезками.

2 Причины появления отрезка, отличного от нуля, заключаются в том, что инструментальные параметры не допускают облучения целой пробы, а также программное обеспечение по сопоставлению пиков может выдавать нехарактерное смещение пиков.

6.5 Обработка пробы

Обычно перед анализом не требуется проводить обработку пробы. При необходимости удаления некоторых органических и глинистых компонентов серебряный фильтр с пробой нагревают в печи при 600 °С. Нагревание пыли на серебряном фильтре изменит положение °2θ и интенсивность отражения серебра, которую используют для корректировки поглощения.

6.6 Анализ пробы

6.6.1 Следует проводить качественный анализ по крайней мере одной пробы из каждой рабочей зоны или от каждого производственного действия с целью выявления любых возможных мешающих влияний. Следует обратить внимание, что пробы имеют разный минеральный состав. Например, каменщики в одной рабочей зоне могут работать над различными камнями.

6.6.2 Для количественного анализа сканируют как минимум три наибольших отражения ВКК от каждой пробы и обобщают интегрированную область для каждого отражения.

6.6.3 Периодически, через серию проб, измеряют рентгеновское излучение для введения корректировки на дрейф.

6.6.4 Если масса пыли, осевшей на фильтре, превышает критическую массу, то измеряют интенсивность отражения от стандартного образца, выбранного для коррекции поглощения, с загруженной пробой и без пробы (приложение С).

7 Проведение вычислений

7.1 Гравиметрический анализ

Массу пыли на фильтре M_{dust} вычисляют по формуле

$$M_{dust} = (M_{after\ sampling} - M_{filter}) - \overline{\Delta M_{blanks}}, \quad (4)$$

где M_{filter} — масса фильтра перед отбором проб;

$M_{after\ sampling}$ — масса фильтра после отбора проб;

$\overline{\Delta M_{blanks}}$ — среднее изменение веса холостой пробы между значениями ΔM_{blank} до и после отбора проб, вычисляемое по формуле

$$\Delta M_{blank} = M_{blanks\ after} - M_{blanks\ before}. \quad (5)$$

7.2 Рентгенофазовый анализ

7.2.1 Вычисляют площадь пика интенсивности I_{RCS} каждого отражения РФА для ВКК, измеренного в пробе. Должны быть последовательно выбраны фоновые позиции и в них не должны проявляться мешающие влияния.

7.2.2 Корректируют интенсивность площади каждого отражения РФА для ВКК I_{RCS} для дрейфа интенсивности от первоначальной градуировки по формуле

$$I_{RCS'} = I_{RCS} \cdot (I_M^0 / I_M), \quad (6)$$

где I_M — средняя площадь интенсивности отражения контроля, взятого в день анализа проб;

I_M^0 — средняя площадь пика интенсивности отражения контроля, если градуировочные стандарты были впервые измерены;

$I_{RCS'}$ — интенсивность площади отражения ВКК в пробе с введением корректировки на дрейф интенсивности трубки.

7.2.3 Если масса пыли, осевшей на фильтре, превышает критическую массу, то измеряют интенсивность отражения от эталонного материала, выбранного для коррекции поглощения, с загруженной пробой и без пробы (приложение С).

7.2.4 Основным источником ошибки при анализе является наличие кристаллических соединений, у которых совпадают некоторые отражения (или они очень близки) кварца или кристобалита. Например, наличие в пробе силиката кальция, биотита, монтмориллонита, каолинита, мусковита или волластонита. Подробный перечень мешающих соединений приведен в ИСО 24095.

7.2.5 Обычно идентификация кристаллических компонентов в пыли в сильно загруженном фильтре позволяет оценить наличие мешающего влияния. Модели в программном обеспечении, используемом в рентгеновской дифракции, позволяют определить, совпадают ли профили отраженных волн модели какого-либо кристаллического компонента с отражением измеряемого вещества, определяемого при анализе.

7.2.6 Отношение интенсивности измеренных отражений относительно основного отражения для кварца или кристобалита должно быть соизмеримо с полученными в градуировочных пробах. Это отношение, выраженное в процентах относительно самого интенсивного отражения, может быть использовано, чтобы подтвердить наличие мешающего влияния. В качестве первичной оценки могут быть использованы данные, которые опубликованы в Международном комитете по дифракционным данным (ICDD). Вычисленные в лаборатории отношения и использование автоматических входных щелей рентгеновского дифрактометра позволят получить относительные коэффициенты, которые будут немного отличаться от опубликованных. Наличие мешающего влияния может также быть определено при оценке интенсивности каждого измерения с относительной величиной наклона градуировочной линии тренда для измеренных отражений.

Примечания

1 Разницу более 10 % и 15 % значения площади пика считают значительной.

2 При получении значений отражений, которые не согласуются с другими отражениями, или если измеренное значение является слишком низким, аналитик должен проверить значения, полученные с помощью прибора с программным обеспечением, которое отображает результаты сканирования.

7.2.7 Количественный результат вычисляют по наиболее интенсивным рентгеновским отражениям ВКК, у которых отсутствует мешающее влияние, в соответствии с градуировочной функцией по формуле

$$I_{RCS'} = a + b\,M_{RCS}, \tag{7}$$

где $I_{RCS'}$ — скорректированная интенсивность отражения ВКК;

a — отрезок, отсекаемый градуировочной функцией, на оси ординат;

b — наклон градуировочной функции;

M_{RCS} — масса ВКК в пробе.

7.3 Концентрация ВКК

7.3.1 Вычисляют объем V_S каждой пробы воздуха и среднее значение измеренного расхода во время отбора проб и время отбора.

7.3.2 Вычисляют концентрацию ВКК C_{RCS} как отношение массы M_{RCS} к объему воздуха V_S по формуле

$$C_{RCS} = \frac{M_{RCS}}{V_S}. \tag{8}$$

7.3.3 Вычисляют концентрацию ВКК путем сложения концентраций всех существующих кристаллических состояний вещества.

8 Рабочие характеристики

8.1 Предел обнаружения

8.1.1 Предел обнаружения для каждого рентгеновского отражения с точки зрения массы, измеренной на фильтре, зависит от типа устройства, его рабочих параметров, других компонентов в пробе и фона от фильтра для анализа.

8.1.2 Использование повторных измерений холостых фильтров для определения предела обнаружения не дает удовлетворительной оценки, потому что матрица маскирует шум от фильтра при анализе многих реальных проб. Поэтому применительно к данной методике рекомендуется процедура вычисления среднеквадратического отклонения уровня фона в соответствующем диапазоне сканирования, и, таким образом, предел обнаружения определяют по формуле

$$R_A \geq 3 \cdot \sigma_{R_S},$$

где R_A — уровень отражения вещества, определяемого при анализе;

σ_{R_S} — среднее квадратичное отклонение уровня фона.

Типичные пределы обнаружения испытуемых проб для градуировки, содержащих чистый кварц, для каждого измеряемого отражения рентгеновских лучей от излучения меди приведены в приложении D.

Примечание — Проба для определения предела обнаружения может также применяться, когда предел обнаружения проверяют добавкой к анализируемому фильтру массы аналита, который не наблюдается при сканировании, или загрузкой типичного количества определяемой матрицы (например, 200—500 мкг кальцита), когда доступны чистые образцы матрицы, свободные от загрязнения кремнием.

8.2 Минимальное определяемое значение

К рабочим характеристикам также относят минимально определяемое значение, определяемое для каждого отражения рентгеновских лучей с точки зрения массы ВКК, измеренной на фильтре, в соответствии с [4]. Минимальное определяемое значение вычисляют с использованием тех же данных градуировки, что и для серийного анализа.

8.3 Предел количественного определения

Традиционно предел количественного определения устанавливают умножением среднего квадратичного стандартного отклонения измерений, полученного путем измерения фона холостых фильтров, на 10. При этом наличие мешающего влияния кристаллических компонентов может повысить предел количественного определения для веществ, определяемых при анализе.

Примечания

1 Предел количественного определения может также быть ограничен инструментальными факторами, потому что массы, анализируемые на фильтрах, когда измерения проводят при значении ПЗПВ, равном 0,1, близки к пределу обнаружения для некоторых рентгеновских отражений проб при использовании небольшого уровня расхода (менее 4 $дм^3$/мин). Также это может повысить предел количественного определения независимо от традиционных оценок.

2 В европейских странах стандарт [5] устанавливает максимальную разрешенную неопределенность для отбора проб и анализа при измерениях в области промышленной гигиены труда в пределах ± 50 % в диапазоне измерений от 0,1 до 0,5 ПДК и в пределах ± 30 % в диапазоне измерений от 0,5 до 2 ПДК. В США Национальный институт охраны труда (NIOSH) устанавливает расширенное требование к точности ± 25 %, смещение при этом для лабораторных методов не должно превышать 10 % [17]. Любое измерение с оцененной расширенной неопределенностью для отбора проб и анализа, превышающей 50 %, следует рассматривать как измерение, которое не подходит для каких-либо целей, в соответствии с [5].

8.4 Неопределенность

Метод для оценки неопределенности измерения ВКК приведен в ИСО 24095. В приложении Е приведен график, отражающий уравнение зависимости отношения между объединенными неопределенностями отбора проб и анализа при измерении градуировочных проб. Вычисления приводят к процентному значению расширенной неопределенности для измеренной массы в аналитическом диапазоне от 20 до 300 мкг.

8.5 Различия между пробоотборниками

8.5.1 Пробоотборники позволяют отбирать значительно отличающиеся массы материала при отборе одного и того же аэрозоля, хотя большинство из них разработано в соответствии с определением респирабельной фракции согласно ИСО 7708. Ни один доступный пробоотборник респирабельной фракции не имеет рабочих характеристик, которые идеально соответствуют кривой осаждения, и вследствие этого часто возникают различия между отобранными массами вдыхаемой пыли, которые влияют на результат, полученный с помощью рентгеновской дифракции.

8.5.2 В приложении F приведено сравнение рабочих характеристик, учитываемых при выборе пробоотборников, используемых для измерений вдыхаемого кристаллического кремния в 2010.

8.6 Различия в подходах к анализу

8.6.1 Применяют различные альтернативные аналитические процедуры для того, чтобы извлечь пыль с фильтра и переместить ее на другой фильтр для анализа (см. ИСО 16258-2). Такой подход используют при применении пробоотборников с большим диаметром фильтра (более 25 мм) или когда пробоотборной средой является пена, и называют его косвенным методом анализа. При этом между методами существуют различия в способах градуировки прибора, также необходимо учитывать возможность потери пробы во время извлечения пыли из воздушного фильтра. Однако при особой осторожности различия между подходами к анализу становятся несущественными.

8.6.2 У прямого или косвенного метода анализа не существует никакого явного преимущества. Если в качестве фильтра для отбора проб воздуха используют фильтры из ПВХ и существует градуировочная зависимость, характерная для косвенного анализа, то для проверки результатов можно использовать методику, приведенную в ИСО 16258-2.

9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать, по крайней мере, следующую информацию (ИСО 24095):

a) детали используемого метода в соответствии с настоящим стандартом;

b) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы;

c) состояние среды для отбора проб, например повреждения, избыточная загрузка и любая остаточная пыль в емкости для транспортирования;

d) стандарт пыли, используемый для градуировки;

e) массу вещества, определяемого при анализе, в микрограммах;

f) предполагаемую расширенную неопределенность;

g) предел обнаружения или предел количественного определения;

h) ФИО аналитика;

i) название и адрес лаборатории;

j) подпись руководителя лаборатории или другого ответственного лица;

k) дату анализа;

l) имя и модель прибора, используемого для анализа;

m) идентификационные документы отчета;

n) мешающее влияние во время анализа пробы;

o) аналитический диапазон градуировочных стандартов;

p) период хранения проб;

q) все рабочие детали, не определенные в настоящем стандарте или определенные как дополнительные, вместе с подробным описанием инцидентов/событий, способных повлиять на результат.

Приложение А
(справочное)

Примеры рабочих условий прибора

Таблица А.1 — Примеры рабочих условий дифрактометров Брэгга—Брентано с твердотельными детекторами

Рентгеновская трубка: Анод Тип длины волны Kα1(Å) Kα2(Å)	Медь Kα1 1,540598 1,544426			
Напряжение (кВ) Ток (мА) Тип фокуса Длина (мм) Ширина (мм)	40 40 Широкая линия 12 2,0	50 45 Широкая линия 12 2,0	40 40 Тонкая линия 12 0,4	50 45 Широкая линия 12 2,0
Путь падающего луча света: Радиус (мм)	240	240	173	173
Щель Соллера: Открытие (рад)	0,04	0,04	нет	0,04
Щель расходимости: Тип Высота (мм)	Фиксированный 1/2°	Автоматический 18	Фиксированный 1°	Фиксированный 1°
Маска: Ширина (мм)	15	20	нет	нет
Движение пробы по спирали: Время вращения (с)	1	1	1	1
Траектория отраженного луча: Радиус (мм)	240	240	173	173
Антирассеивающая щель: Тип Высота (мм)	Фиксированный 1°	Автоматический 18	Фиксированный 0,2	Фиксированный 0,3
Монохроматор: Тип Форма Отсутствие отражений	нет	нет	Отраженный луч Кривой графит Асимметричный Плоский 1	Отраженный луч Кривой графит Асимметричный Плоский 1
Детектор: Тип Активная длина (°)	Твердотельный пиксельный детектор 3,347	Твердотельный пиксельный детектор 2,12	Точечный детектор	Точечный детектор

Приложение В
(справочное)

Параметры сбора данных

Таблица В.1 — Параметры сбора данных

	Пропорциональный/сцинтилляционный детектор	Матричный детектор
Качество сканирования	От 6 до 65 °2θ для 1 °2θ/мин	От 6 до 65 °2θ с шагом 0,02 °2θ для минимум 15 с/шаг
Серебряный эталон Ag (111) при 38,2 °2θ или алюминиевая пластина Al (111) при 38,5 °2θ	От 37,2 ± 0,3 °2θ до 39,5 ± 0,3 °2θ с шагом 0,02 °2θ для минимум 4 с/шаг	От 37,2 ± 0,3 °2θ до 39,5 ± 0,3 °2θ с шагом 0,02 °2θ для минимум 120 с/шаг
Кварц (101) при 26,6 °2θ относительная интенсивность ≈ 100	От 25,6 ± 0,3 °2θ до 27,6 ± 0,3 °2θ с шагом 0,02 °2θ для минимум 8 с/шаг	От 25,6 ± 0,3 °2θ до 27,6 ± 0,3 °2θ с шагом 0,02 °2θ для минимум 180 с/шаг
Кварц (100) при 20,9 °2θ относительная интенсивность ≈ 20	От 19,9 ± 0,3 °2θ до 21,9 ± 0,3 °2θ с шагом 0,02 °2θ для минимум 12 с/шаг	От 19,9 ± 0,3 °2θ до 21,9 ± 0,3 °2θ с шагом 0,02 °2θ для минимум 240 с/шаг
Кварц (112) при 50,2 °2θ относительная интенсивность ≈ 12	От 49,2 ± 0,3 °2θ до 51,2 ± 0,3 °2θ с шагом 0,02 °2θ для минимум 12 с/шаг	От 49,2 ± 0,3 °2θ до 51,2 ± 0,3 °2θ с шагом 0,02 °2θ для минимум 240 с/шаг
Кристобалит (101) при 22,0 °2θ относительная интенсивность ≈ 100	От 21,0 ± 0,3 °2θ до 23,0 ± 0,3 °2θ с шагом 0,02 °2θ для минимум 12 с/шаг	От 21,0 ± 0,3 °2θ до 23,0 ± 0,3 °2θ с шагом 0,02 °2θ для минимум 240 с/шаг
Кристобалит (200) при 36,1 °2θ относительная интенсивность ≈ 12 и кристобалит (112) при 36,4 °2θ относительная интенсивность ≈ 5	От 35,1 ± 0,3 °2θ до 37,4 ± 0,3 °2θ с шагом 0,02 °2θ для минимум 12 с/шаг	От 35,1 ± 0,3 °2θ до 37,4 ± 0,3 °2θ с шагом 0,02 °2θ для минимум 240 с/шаг
Кристобалит (102) при 31,4 °2θ относительная интенсивность ≈ 9	От 30,4 ± 0,3 °2θ до 32,4 ± 0,3 °2θ с шагом 0,02 °2θ для минимум 12 с/шаг	От 30,4 ± 0,3 °2θ до 32,4 ± 0,3 °2θ с шагом 0,02 °2θ для минимум 240 с/шаг

Приложение С
(справочное)

Коррекция поглощения отраженного излучения

Когда масса нанесенного на фильтр материала для анализа превышает критическую массу, результат, полученный прибором, нуждается в коррекции на поглощение излучения меди матрицей пробы. При этом, чтобы измерить поглощение, снижают интенсивность отражения рентгеновских лучей пластины пробы [18].

Коррекция может быть применена к измерениям ВКК для компенсации эффектов поглощения рентгеновского излучения при высокой загрузке фильтра или когда в значительном количестве присутствует элемент, который поглощает излучение, необходимое для анализа. Критическая масса пробы m_{cr} представляет собой значение, для которого масса, рассчитанная по данным РФА без коррекции на поглощение, отклоняется от теоретически «истинной» массы на определенную пороговую величину. Для приведенного метода пороговой величиной является отклонение, равное 10 %. Для заданной длины волны излучения (обычно CuKα) критическая масса пробы для массовой доли кварца зависит от площади осаждения на фильтре и массового коэффициента поглощения пробы. Практическое руководство для проверки критической массы пробы для широкого диапазона возможных характеристик пробы приведено на рисунке С.1 для излучения меди при использовании циклонного пробоотборника для отбора проб (например, диаметр фильтра 18 или 21 мм). В этих случаях массовый коэффициент поглощения, равный 100 см^2/г, который показывает, что проба значительно поглощает, требует коррекции для поглощения пыли при массе на фильтре более 1,0 мг (диаметр осаждения: 21 мм) или 0,5 мг (диаметр осаждения: 18 мм). Чтобы применить данные к определенному пробоотборнику, рекомендуется провести испытания в соответствии с методикой, приведенной в [19].

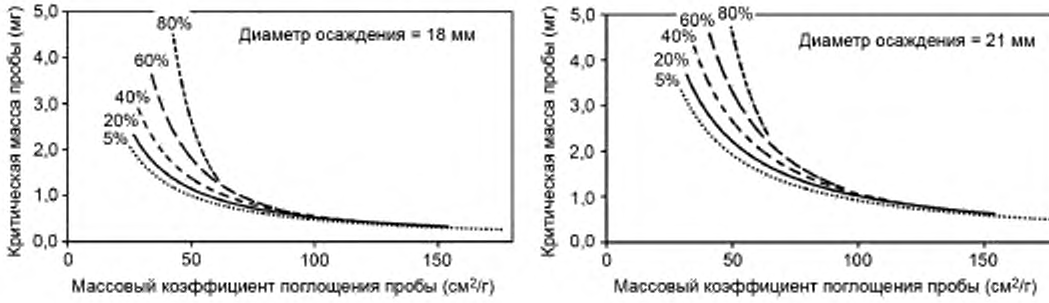


Рисунок С.1 — Критическая масса пробы, которая приводит к приуменьшению определенной концентрации кварца на 10 % для широкого диапазона массового коэффициента поглощения пробы (излучение меди). В смеси присутствует 5 % кварца

Когда требуется ввести коррекцию поглощения, измеряют одно или оба рентгеновских отражения серебра (111 или 200) на серебряном фильтре перед измерением пробы и после него. Для коррекции поглощения также могут быть использованы основные отражения алюминиевой или кремниевой пластины.

Когда в качестве фильтра для анализа используют серебряный фильтр, начальная интенсивность от пяти холостых фильтров одной партии может быть измерена как средняя интенсивность, на которую не влияет поглощение.

Если используют поликарбонатный фильтр, то его размещают поверх серебряного фильтра или другого материала, используемого в качестве опорной пластины, и интенсивность отражений серебра (или металла, используемого в качестве подложки) будет измерена через пробу и фильтр. Такая возможность возникает вследствие незначительного поглощения поликарбонатом излучения меди.

При использовании фильтра из ПВХ отражения пластины через каждый фильтр должны быть измерены перед отбором проб вследствие того, что этот тип фильтра значительно поглощает излучение меди.

Интенсивность измерения, скорректированную для инструментального дрейфа I_{RCS*}, при использовании серебра для оценки снижения интенсивности корректируют по формуле

$$I_{RCS**} = I_{RCS*} \cdot \left[-R \frac{\ln T}{(1-T^R)} \right], \qquad (C.1)$$

где R — отношение, вычисляемое по формуле

$$\frac{\sin\theta_{Ag}}{\sin\theta_i}, \qquad (C.2)$$

где $\sin\theta_{Ag}$ — синус угла θ линии, полученной от серебра и используемой для коррекции;

$\sin\theta_i$ — синус угла θ отражения дифракции рентгеновских лучей, измеренного для вещества, определяемого при анализе.

$\ln T$ — натуральный логарифм коэффициента пропускания, вычисляемый по формуле

$$\frac{I_{Ag}}{I^0_{Ag}}, \qquad (C.3)$$

где I_{Ag} — измеренная интенсивность отражения серебра через пробу;

I^0_{Ag} — интенсивность отражения серебра перед размещением пыли на вершине или средняя интенсивность пяти холостых серебряных фильтров из той же партии, что и серебряный фильтр, используемый при корректировке.

Массу с учетом корректировки интенсивности поглощения I_{RSC}, вычисляют с применением градуировочного коэффициента.

Пример для оседания пыли на поликарбонатном фильтре с алюминиевой подложкой, используемой для коррекции, приведен ниже.

Пример — Интенсивность измерения кварца (100) для отражения (пик 20,9 °2θ) была получена как I_{RCS}, равная 45,6 импульсов в секунду (cps), и отношение интенсивности алюминиевой пластины, измеренной до и после отбора проб, составила 0,863.

Следовательно, $\ln T = -0{,}1473$.

Для отражения алюминия при 38,5 °2θ $\sin\theta$ составил 0,329 и для отражения кварца (100) при 20,9 °2θ $\sin\theta$ составил 0,18.

Следовательно, $R = 1{,}82$, и таким образом

$$I_{RCS} = 45{,}6 \cdot \left[\frac{-1{,}82(-0{,}1473)}{1-0{,}863^{1{,}82}}\right]$$

$$I_{RCS} = 45{,}6 \cdot 1{,}140 = 52{,}0\ cps.$$

Приложение D
(справочное)

Диапазон типичных значений предела обнаружения

Таблица D.1 — Диапазон типичных значений предела обнаружения

Кварц			
Отражение рентгеновской дифракции	100	101	112
Диапазон (мкг)	10—20	3—9	15—25
Кристобалит			
Отражение рентгеновской дифракции	101	102	200 и 112
Диапазон (мкг)	5—15	50—70	35—60

Данные значения предела обнаружения являются согласованными значениями, полученными в различных международных лабораториях.

Приложение E
(справочное)

Типичная расширенная неопределенность прямого метода анализа фильтра

Пример, приведенный на рисунке E.1, получен из данных по воспроизводимости, и в нем предполагают, что вклад в неопределенность от неопределенности отбора проб в течение 8 часов стабильно составляет 10,1 % в анализируемом диапазоне.

Эти данные были получены для рентгеновского дифрактометра с использованием автоматических входных щелей, облучающих площадь 18 мм, и могут отличаться при использовании фиксированных входных щелей.

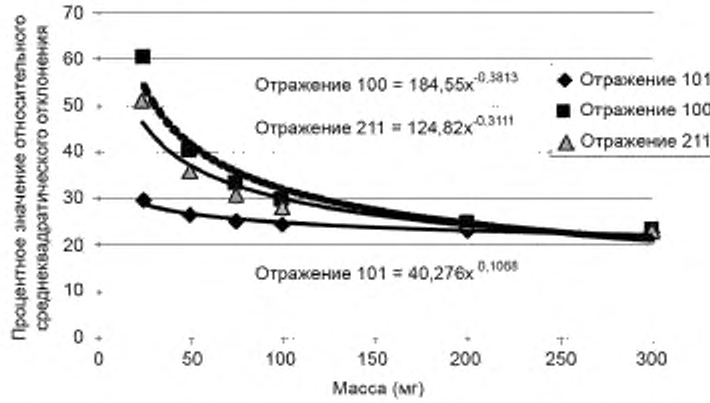


Рисунок E.1 — Расширенная неопределенность (включая отбор проб с циклоном упрощенного типа) для 3 основных отражений кварца на серебряном фильтре

Неопределенность была определена в соответствии с ИСО 24095.

Приложение F
(справочное)

Различие между пробоотборниками

Довольно часто встречается, что в рамках одной компании для оценки одной и той же работы используют различные типы пробоотборников. В некоторых национальных методиках устанавливают диапазон работы пробоотборников, и хотя каждый из них должен быть сконструирован в соответствии с ИСО 7708 в отношении кривой проникновения вдыхаемой пыли при отборе пробы и многие из них имеют близкое соответствие, ни один не имеет одинаковых характеристик с другими. Поскольку различия в характеристиках влияют на массу пыли, отобранной пробоотборником, то это может вызвать различия в измеренной массе аналита и, следовательно, в результатах содержания ВКК, полученных в лабораториях. В таблице приведено сравнение характеристик пробоотборников для респирабельной фракции при общем использовании с прямыми методами анализа ВКК на фильтре, когда пробы пыли отбирают в камере с неподвижным воздухом с низкой скоростью потока (0,3 м/с или менее). Возникновение различий связано с согласованным значением всех пробоотборников в испытуемом режиме. Результаты основаны на отборе проб из ультратонкой и среднеразмерной дорожной пыли Аризоны (ДПА), которая содержит значительный процент кварца. Как правило, производительность пробоотборника зависит от скорости потока и среднего стандартного отклонения размера частиц. Таким образом, эти результаты являются ориентировочными.

Таблица F.1 — Различия пробоотборников по средней концентрации в безветренном воздухе [20]

Изменяемый параметр	Расход ($дм^3$/мин)	Различие	Доверительный интервал 95%	Различие	Доверительный интервал 95%
Пробоотборник		Среднеразмерная ДПА		Ультратонкая ДПА	
Проводящие SKC	2,2	+34,0 %	± 11,0 %	+24,3 %	± 11,4 %
«Не коррозирующие» SKC	2,2	+5,5 %	± 13,1 %	+3,1 %	± 8,1 %
Envirocon GX-1	2,2	+4,0 %	± 7,8 %	+1,5 %	± 8,0 %
SIMPEDS	2,2	+3,5 %	± 9,2 %	± 6,1 %	± 4,7 %
BCIRA	2,2	– 0,6 %	± 10,2 %	± 3,6 %	± 8,0 %
GS3	2,75	–10,5 %	± 8,8 %	± 9,2 %	± 4,8 %
IOM с вставкой ППУ	2,0	–19,0 %	± 7,0 %	± 17,9 %	± 5,8 %

Перечень пробоотборников, приведенных в данной таблице, не является исчерпывающим. Пробоотборники должны использоваться с фильтрами диаметром 25 мм и должны соответствовать требованиям ИСО 7708. Эти результаты применимы для расхода, указанного производителем пробоотборников, и могут различаться при использовании другого расхода. Обратите внимание, что эти результаты применимы в условиях отсутствия ветра в воздухе, используемого при испытании, и в рабочей зоне могут быть получены различные характеристики вследствие различных распределений частиц по размерам и условий окружающей среды.

Составители настоящего стандарта рекомендуют ознакомиться со специальной технической публикацией (STP) 1565 Американского общества по испытанию материалов (ASTM) «Кремний и связанные вдыхаемые минеральные частицы» для получения более подробной информации по характеристикам пробоотборников для респирабельной фракции.

Предоставленная информация не является публичной поддержкой ИСО ни одного из перечисленных продуктов.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ISO 7708	IDT	ГОСТ Р ИСО 7708—2006 «Качество воздуха. Определение гранулометрического состава частиц при санитарно-гигиеническом контроле»
ISO 13137	IDT	ГОСТ Р ИСО 13137—2016 «Воздух рабочей зоны. Насосы для персонального отбора проб химических и биологических веществ. Требования и методы испытаний»
ISO 15767	IDT	ГОСТ Р ИСО 15767—2007 «Воздух рабочей зоны. Точность взвешивания аэрозольных проб»
ISO 24095	—	*

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта.

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

Библиография

[1] ISO 3534-1:2006 Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: General statistical terms and terms used in probability

[2] ISO 11095 Linear calibration using reference materials

[3] ISO 11843-1:1997 Capability of detection — Part 1: Terms and definitions

[4] ISO 11843-2:2000 Capability of detection — Part 2: Methodology in the linear calibration case

[5] EN 482 Workplace exposure — General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents

[6] EN 1540:2011 Workplace exposure — Terminology

[7] CEN/TR 15230 Workplace atmospheres — Guidance for sampling of inhalable, thoracic and respirable aerosol fractions

[8] EN 13205 Workplace exposure — Assessment of sampler performance for measurement of airborne particle concentrations

[9] EN 481 Workplace atmospheres — Size fraction definitions for measurement of airborne particles

[10] Stacy P., & Thorpe A. Testing of high flow rate respirable samplers to assess the technical feasibility of measuring 0.05 mg.m—3 respirable crystalline silica. HSE Research Report/RR825, 148 p. London: Health and Safety Executive, 2010. Available (2013-03-28) at: gost.e-ecolog.ru search/rrpdf/rr825.pdf

[11] Baron P.A., Khanina A., Martinez A.B., Grinshpun S.A. Investigation of Filter Bypass Leakage and a Test for Aerosol Sampling Cassettes. Aerosol Sci. Technol. 2002, 36 pp. 857—865

[12] Van den Heever D.J. Quantification of Bypass Leakage in Two Different Filter Cassettes during Welding Fume Sampling. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1994, 55 pp. 966—969

[13] Dobson L.R., Reichman L., Popp D. Evaluation of Quartz Residue on Cassette Interiors of AIHA Proficiency Samples. J. ASTM Int. 2005, 2 (4) pp. 1—6

[14] Kunkar C., Incocciati E., Mecchia M., Gargaro G. Aerosol sampling in workplaces: losses of material in silver filter transportation. Italian J. Occup. Hyg. 2010, 1 pp. 118—124

[15] MDHS. 101, Crystalline silica in respirable airborne dusts — Direct on-filter analyses by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. Available (2013-03-28) at: gost.e-ecolog.ru .pdf

[16] Stacey P., Kauffer E., Moulut J.C., Dion C., Beauparlant M., Fernandez P. An International Comparison of the Crystallinity of Calibration Materials for the Analysis of Respirable α-Quartz using X-Ray Diffraction and a Comparison with Results from the Infrared KBr Disc Method. Ann. Occup. Hyg. 2009, 53 pp. 639—649

[17] National Institute of Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM®), 4th ed.DHHS (NIOSH) Publication 94-113 (August, 1994), 1st Supplement Publication 96-135, 2nd Supplement Publication 98-119,3rd Supplement 2003-154, Chapter E, Quality Assurance, http://gost.e-ecolog.ru

[18] Altree-Williams S., Lee J., Mezin N.V. Quantitative X-ray Diffractometry on Respirable Dust Collected on Nuclepore Filters. Ann. Occup. Hyg. 1977, 20 pp. 109—126

[19] Mecchia M., Pretorius C., Stacey P., Mattenklott M., Incocciati E . X -Ray A bsorption Effect in Aerosol Samples Collected on Filter Media. In: Silica and Associated Respirable Mineral Particles. In: Silica and Associated Respirable Mineral Particles, STP 1565, (Harper M., · Lee T.eds.). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, pp. 139—68

[20] Stacey P., Mecchia M., Verpaele S., Pretorius C., Key-Schwartz R., Mattenklott M. Differences Between Samplers for Respirable Dust and the Analysis of Quartz — An International Study. In: Silica and Associated Respirable Mineral Particles, STP 1565, (Harper M., · Lee T. eds.). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, pp. 73—102

[21] MDHS 14/4 General methods for sampling and gravimetric analysis of respirable, thoracic and inhalable aerosols. Available 2014-09-30 at http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs14-4.pdf

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.30 Т58

Ключевые слова: кристаллический кремний, эталонной материал, рентгеновская дифракция, дифрактометр Брегга—Брентано

БЗ 9—2017/122

Редактор *В.Н. Шмельков*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 15.09.2017. Подписано в печать 12.10.2017. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,95. Тираж 22 экз. Зак. 1954.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru