ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 21438-1— 2025

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Определение неорганических кислот методом ионной хроматографии

Часть 1

Нелетучие кислоты (серная и фосфорная)

(ISO 21438-1:2022, IDT)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2025

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Акционерным обществом «Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха» (АО «НИИ Атмосфера») 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 8 октября 2025 г. № 1172-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 21438-1:2022 «Воздух рабочей зоны. Определение неорганических кислот методом ионной хроматографии. Часть 1. Нелетучие кислоты (серная и фосфорная)» [ISO 21438-1:2022 «Workplace atmospheres — Determination of inorganic acids by ion chromatography — Part 1: Non-volatile acids (sulfuric acid and phosphoric acid)», IDT].

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

Дополнительные сноски в тексте стандарта, выделенные курсивом, приведены для пояснения текста оригинала

5 ВЗАМЕН ГОСТ Р ИСО 21438-1—2011

*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

© ISO, 2022
© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2025

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 3
5 Основные требования 3
6 Используемые реактивы 3
7 Оборудование 4
8 Оценка профессионального воздействия 6
9 Отбор проб 6
10 Анализ 10
11 Представление результатов измерений 13
12 Характеристики методики 14
13 Протокол испытаний 15
Приложение А (справочное) Поправка на температуру и давление 17
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным и межгосударственным стандартам 18
Библиография 19

Введение

Здоровье работников многих отраслей промышленности подвергается риску при вдыхании воздуха, содержащего аэрозоли серной, фосфорной кислот и их соединений. Специалистам в области промышленной гигиены и охраны труда необходимо определять эффективность мероприятий, предпринимаемых для контроля вредных воздействий на работников, что обычно достигается путем определения содержания этих аэрозолей в воздухе рабочей зоны. В настоящем стандарте приведена методика определения содержания кислот в воздухе рабочей зоны для оценки их воздействия на работников промышленных предприятий. Методика, приведенная в стандарте, будет полезна для специалистов, работающих в области промышленной гигиены и охраны труда, аналитическим лабораториям, промышленным предприятиям, использующим серную и фосфорную кислоты в своей работе и т.д.

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Определение неорганических кислот методом ионной хроматографии

Часть 1

Нелетучие кислоты (серная и фосфорная)

Workplace atmospheres. Determination of inorganic acids by ion chromatography.
Part 1. Non-volatile acids (sulfuric acid and phosphoric acid)

Дата введения — 2026—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методику определения усредненных по времени массовых концентраций серной и фосфорной кислот в воздухе рабочей зоны методом ионной хроматографии. Анионы кислот определяются по значению электропроводности.

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

Методику не применяют для определения триоксида серы.

Присутствие в воздухе других соединений, содержащих сульфат- и фосфат-ионы, оказывает мешающее влияние при определении массовых концентраций кислот. В этом случае содержание определяемых кислот будет завышено.

При необходимости измерений массовых концентраций серной и фосфорной кислот при наличии указанных мешающих соединений рекомендуется использовать другой метод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты [для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения)]:

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

ISO 3585, Borosilicate glass 3.3 — Properties (Боросиликатное стекло 3.3 — Свойства)

ISO 3696, Water for analytical laboratory use — Specification and test methods (Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний)

ISO 7708, Air quality — Particle size fraction definitions for health-related sampling (Качество воздуха. Определение фракций по крупности частиц для отбора проб в целях охраны здоровья)

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

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

ISO 8655-6, Piston-operated volumetric apparatus — Part 6: Gravimetric reference measurement procedure for the determination of volume (Устройства мерные, приводимые в действие поршнем. Часть 6. Эталонный метод гравиметрического измерения для определения объема)

Издание официальное

ISO 18158, Workplace air — Terminology (Воздух рабочей зоны. Терминология)

ISO 21832:2018, Workplace air — Metals and metalloids in airborne particles — Requirements for evaluation of measuring procedures (Воздух рабочей зоны. Металлы и металлоиды в частицах, находящихся в воздухе. Требования к оценке процедур измерения)

EN 13205, Workplace exposure — Assessment of sampler performance for measurement of airborne particle concentrations (Воздух рабочей зоны. Оценка характеристик приборов для определения содержания твердых частиц)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями.

ИСО и МЭК поддерживают терминологические базы данных для использования в целях стандартизации по следующим адресам:

- платформа онлайн-просмотра ИСО: доступна по адресу gost.e-ecolog.ru ;
- Электропедия МЭК: доступна по адресу gost.e-ecolog.ru .

3.1 **холостой раствор** (blank solution): Раствор, приготовленный на основе холостого реактива, лабораторной или холостой пробы для условий применения в соответствии с той же методикой, что используют для пробы, но в который намеренно не было добавлено определяемое соединение.

3.2 **градуировочный холостой раствор** (calibration blank solution): *Градуировочный раствор* (см. 3.3), приготовленный без добавления *рабочего стандартного раствора* (см. 3.9).

Примечание — Массовую концентрацию сульфат- или фосфат-ионов в градуировочном холостом растворе принимают равной нулю.

3.3 **градуировочный раствор** (calibration solution): Раствор, приготовленный путем растворения *рабочего стандартного раствора* (см. 3.9), с массовой концентрацией сульфат- и фосфат-ионов, подходящей для градуировки аналитического прибора.

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

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

3.6 **раствор пробы** (sample solution): Раствор, приготовленный из пробы путем *ее растворения* (см. 3.5).

Примечание — Могут потребоваться дополнительные операции с раствором пробы, например разбавление, для получения *анализируемого раствора* (см. 3.8), подходящего для анализа.

3.7 **исходный стандартный раствор**[1)] (stock standard solution): Раствор, используемый для приготовления *градуировочных растворов* (см. 3.3), с содержанием сульфат- и/или фосфат-ионов.

3.8 **анализируемый раствор** (test solution): *Холостой раствор* (см. 3.1) или *раствор пробы* (см. 3.6), подвергнутый всем операциям, например разбавлению, необходимым для его перевода в состояние, подходящее для анализа.

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

3.9 **рабочий стандартный раствор** (working standard solution): Раствор, приготовленный путем разбавления *исходного(ых) стандартного(ых) раствора(ов)* (см. 3.7) и содержащий сульфат- и фосфат-ионы в концентрации, более подходящей для приготовления *градуировочных растворов* (см. 3.3), чем массовая концентрация сульфат- и фосфат-ионов в исходном(ых) стандартном(ых) растворе(ах).

[1)] *В соответствии с Федеральным законом от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» для обеспечения метрологической прослеживаемости (в сфере ГРОЕИ) необходимо использовать стандартные образцы утвержденных типов (для градуировки или для контроля).*

4 Основные положения

Известный объем воздуха пропускают через фильтр для улавливания кислотного тумана. Фильтр помещают в пробоотборник, предназначенный для отбора вдыхаемой фракции частиц из воздуха (см. 7.1.1).

В настоящее время существует ряд предельных значений для серной кислоты, определяемых характеристиками производительности пробоотборника, например для «общей массы частиц», вдыхаемой или торакальной фракции. Поэтому следует использовать подходящее устройство для отбора проб соответствующей фракции частиц с учетом существующего предельного значения.

Отобранную пробу обрабатывают элюентом в ультразвуковой ванне без нагрева для извлечения серной и фосфорной кислот.

Аликвоты раствора пробы анализируют методом ионной хроматографии для разделения экстрагированных сульфат- и/или фосфат-ионов от других анионов. После разделения определяют содержание анионов с использованием детектора электропроводности.

Результаты анализа получают в виде графика зависимости электропроводности от концентрации целевого компонента. В дальнейшем результаты анализа могут быть использованы для оценки негативного профессионального влияния на работников.

5 Основные требования

Методика измерения, приведенная в настоящем стандарте, соответствует действующим международным, европейским и национальным стандартам, которые определяют требования к эффективности процедур измерения химических веществ воздухе рабочей зоны (например, ИСО 20581 [3]).

6 Используемые реактивы

При проведении анализа используют только химические реактивы с известной квалификацией чистоты и только воду в соответствии с 6.1. Рекомендуется проверять чистоту всех химических реактивов перед их использованием.

Примечание 1 — Сульфаты и фосфаты повсеместно встречаются в окружающей среде, и присутствие сульфат- и фосфат-ионов в реактивах может привести к их высокому содержанию в холостых пробах.

6.1 Вода (H_2O)[1)], полученная в системе, обеспечивающей получение сверхчистой воды, первого класса (в соответствии с ИСО 3696).

Примечание 2 — Современные системы очистки воды обеспечивают воду более высокого качества, чем указано в ИСО 3696:1987 (например, воду с удельным сопротивлением более 18 МОм·см).

6.2 Карбонат натрия (Na_2CO_3)[2)], безводный, с массовой долей основного вещества более 99,9 %.

6.3 Гидрокарбонат натрия ($NaHCO_3$)[3)] с массовой долей основного вещества более 99,9 %.

Примечание 3 — Вместо буферного раствора в соответствии с модификациями методики можно использовать щелочной раствор (гидроксида калия или натрия), но перед анализом следует провести корректировку полученного раствора.

6.4 Исходный раствор карбоната/гидрокарбоната натрия для экстракции

Готовят исходный раствор карбоната/гидрокарбоната натрия для экстракции и в качестве элюирующего раствора. Исходный раствор должен соответствовать цели применения.

6.5 Раствор карбоната/гидрокарбоната натрия

Концентрация раствора для экстракции и элюирования раствора обычно совпадает, но ее можно изменить в соответствии с лабораторной процедурой.

---

1) *CAS 7732-18-5.*

2) *CAS 497-19-8.*

3) *CAS 144-55-8.*

6.6 Исходные растворы сульфат- и фосфат-ионов

Используют серийно выпускаемый стандартный раствор с аттестованным значением массовой концентрации, например 1000 мг/дм^3, соответствующий национальным стандартам[1)]. При приготовлении следует учитывать срок годности, указанный производителем. При необходимости разбавляют стандартный раствор (например, с 1000 до 100 мг/дм^3) для приготовления исходного раствора.

6.7 Калибровочные растворы сульфат- и фосфат-ионов

Калибровочные растворы готовят путем последовательного разбавления исходного раствора. Диапазон калибровки должен соответствовать расчетному рабочему диапазону (согласно ИСО 21832:2018, 5.2.1) и пределу количественного определения (согласно ИСО 21832:2018, 8.1.2). Градуировочный график (количество точек должно соответствовать системе качества лаборатории) должен быть построен в пределах линейного диапазона аналитической методики.

6.8 Контрольный стандартный раствор сульфат- и фосфат-ионов

Используют серийно выпускаемый стандартный раствор с аттестованным значением массовой концентрации[1)], в соответствии с 10.4.3, например 400 мг/дм^3 для сульфата и 600 мг/дм^3 для фосфата в соответствии с национальными стандартами. При приготовлении следует соблюдать срок годности, указанный производителем.

6.9 Контрольный рабочий раствор стандарта сульфат- и фосфат-ионов

Концентрация в контрольном рабочем растворе стандарта должна находиться в середине калибровочного диапазона. Для приготовления переносят пипеткой необходимый объем контрольного стандартного раствора сульфат- и фосфат-ионов (см. 6.8) в раствор элюента (см. 6.4). Свежий раствор готовят для каждой калибровки. При необходимости готовят контрольный рабочий раствор для сульфат- и фосфат-ионов отдельно.

7 Оборудование

7.1 Оборудование для отбора проб

7.1.1 Пробоотборники, предназначенные для отбора проб в соответствии с необходимыми предельными значениями. Характеристики пробоотборников должны соответствовать ЕН 13205, который устанавливает требования для конкретных фракции, селективных по размеру.

В инструкции по эксплуатации пробоотборников, предоставляемой изготовителем, должно быть указано, являются ли частицы, осевшие на внутренних поверхностях пробоотборника, частью пробы.

Примечание 1 — Обычно индивидуальные пробоотборники для улавливания вдыхаемой фракции взвешенных частиц в воздухе не обладают такой же селективностью к размеру частиц как стационарные проборы для отбора.

Примечание 2 — Конструкцией некоторых пробоотборников для улавливания вдыхаемой фракции предусмотрен отбор твердых частиц на фильтр, при этом частицы вещества, осевшие на внутренней поверхности пробоотборника, не являются частью пробы. Конструкцией других пробоотборников наоборот четко указано, что осевшие на внутренней поверхности пробоотборника частицы образуют часть пробы. В состав пробоотборников второго типа обычно включен внутренний кассетный фильтр или картридж, который можно легко вынуть из пробоотборника, чтобы облегчить извлечение собранного материала.

Примечание 3 — В PD CEN/TR 15230 [9] приведены примеры пробоотборников для улавливания вдыхаемой фракции, потенциально соответствующих требованиям ЕН 13205, включая опубликованные статьи по их характеристикам.

Примечание 4 — В [13] приведена взаимосвязь между вдыхаемой и торакальной фракцией серной кислоты в воздухе рабочей зоны.

[1)] *Рекомендуется использовать государственный стандартный образец состава раствора сульфат-ионов 0,5 мг/см^3 ГСО 7279-96 и стандартный образец состава раствора фосфат-ионов 0,5 мг/см^3 (ДСЗУ 022.90-98, МСО 0153:2000), предназначенные для метрологической аттестации методик, контроля погрешностей и для градуировки атомно-абсорбционных, спектрофотометрических, фотоколориметрических средств измерения.*

7.1.2 Фильтры подходящего диаметра для использования в пробоотборниках, с эффективностью улавливания более 99 % для частиц с диффузионным диаметром 0,3 мкм, изготовленные из материала, соответствующего требованиям методики подготовки проб и методом анализа.

Серная и фосфорная кислоты относятся к сильным кислотам. Они вызывают дегидратацию многих органических соединений и полимерных материалов и разрушают материал фильтра. Поэтому правильный выбор фильтра, используемого для отбора пробы, имеет важное значение. Также некоторые фильтры (например, фильтры из стекловолокна) могут включать металлы (например, барий), вступающие в реакцию с серной и/или фосфорной кислотами с образованием нерастворимых солей. Обычно для использования пригодны фильтры следующих типов:

- фильтры из кварцевого волокна;
- мембранные фильтры из поливинилхлорида (ПВХ) с размером пор 5 мкм и меньше;
- мембранные фильтры из политетрафторэтилена (ПТФЭ) с размером пор 5 мкм и меньше.

Сульфаты и фосфаты повсеместно встречаются в окружающей среде и их присутствие в материалах, из которых сделаны фильтры, может привести к их высокому содержанию в холостых пробах. Поэтому важно проводить контроль холостых проб для каждой партии используемых фильтров.

7.1.3 Насосы для отбора проб следует использовать в соответствии с ИСО 13172 [2].

Если насос для отбора проб используется вне диапазона условий, указанных в ИСО 13137 (см. [2]), необходимо обеспечить соответствие его характеристик приведенным требованиям. Например, при отрицательных температурах воздуха рабочей зоны необходимо создавать такие условия, чтобы насос оставался теплым.

7.1.4 Портативный расходомер с точностью, достаточной для измерения объемного расхода в пределах ±5 %.

Калибровка расходомера должна быть проверена по рабочему эталону, т. е. по расходомеру, точность которого соответствует национальным стандартам. При необходимости (см. 9.1.3) регистрируют температуру и атмосферное давление, при которых проводили калибровку расходомера.

Рекомендуется использовать расходомер с возможностью измерения объемного расхода с погрешностью не более 2 %.

7.1.5 Вспомогательное оборудование:

- гибкие трубки, например силиконовые шланги с внешним диаметром 10 мм и внутренним диаметром 6 мм, для обеспечения герметичного соединения пробоотборников с насосами для отбора проб без сжатия в результате разницы давлений между окружающей атмосферой и вакуумом в линии при используемом расходе, равном 3,5 дм^3/мин;
- пояса или ремни, с помощью которых можно удобно фиксировать на работнике пробоотборные насосы для индивидуального отбора проб;
- пинцет, изготовленный из ПТФЭ, или с наконечниками из ПТФЭ для установки и выемки фильтров из пробоотборников;
- контейнеры для транспортирования фильтров или аналогичные устройства, используемые при необходимости (см. 9.5.1) для транспортирования проб в аналитическую лабораторию;
- термометр со шкалой измерения от 0 °С до 50 °С, градуированный, с ценой деления не более 1 °С, для измерения температуры воздуха в рабочей зоне. В случае применения при температуре ниже нуля следует использовать термометр с соответствующим диапазоном измерений;
- барометр, подходящий для измерения атмосферного давления.

7.2 Лабораторное оборудование

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Сульфаты и фосфаты присутствуют повсеместно в окружающей среде. Это может привести к завышенным значениям в холостых пробах, поэтому особенно важно следить за тем, чтобы одноразовая пластиковая лабораторная посуда проверялась на предмет загрязнения сульфатами и фосфатами, а многократно используемое лабораторное оборудование тщательно очищалось перед каждым повторным использованием.

7.2.1 Одноразовые перчатки, непроницаемые, для защиты от контакта с токсичными и агрессивными веществами. Подходящими являются перчатки из ПВХ.

7.2.2 Стеклянная лабораторная посуда, изготовленная из боросиликатного стекла (см. 3.3), соответствующего требованиям ИСО 3585, очищенная водой (см. 6.1) перед использованием.

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

7.2.3 Мерные колбы с одной отметкой емкостью до 2 $дм^3$, соответствующие требованиям ИСО 1042.

7.2.4 Пластиковая лабораторная посуда:

- полиэтиленовые емкости с завинчивающейся крышкой с вместимостью, подходящей для экстракции проб, собранных фильтрами;
- лабораторные стаканы емкостью, подходящей для подготовки проб;
- одноразовые мембранные фильтры из ПТФЭ с размером пор 0,45 мкм для использования в ионной хроматографии;
- одноразовые шприцы требуемой емкостью и соответствующие иглы;
- виалы для автосамплеров.

7.2.5 Мерные приборы с поршневым приводом емкостью от 50 $мм^3$ до 10 $см^3$, 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.

7.2.6 Ультразвуковая ванна, предпочтительно с таймером, необходимая для ультразвуковой экстракции при извлечении серной или фосфорной кислот.

7.2.7 Ионный хроматограф, включающий нижеперечисленные составные элементы. Составные элементы и трубки, находящиеся в контакте с раствором пробы или элюентом, должны быть, по возможности, изготовлены из инертных материалов, например полиэфирэфиркетона (ПЭЭК).

Насос, обеспечивающий постоянный расход в диапазоне от 0,1 до 5 $см^3$/мин при давлении от 15 до 150 МПа.

Система получения элюента, подходящего для использования с выбранной разделительной колонкой, в качестве альтернативы использованию вручную приготовленного элюента (см. например, [23]).

Система ввода пробы, имеющая небольшой неиспользуемый объем и неметаллический кран, оснащенный дозирующей петлей, для введения раствора пробы в поток элюента.

Защитная колонка, размещенная перед разделительной колонкой, наполненная высокоэффективной пленочной анионообменной смолой, подходящей для отделения сульфат- и фосфат-ионов от других неорганических анионов.

Модуль подавления (с химическим или электронным подавлением) для ионной хроматографии, подходящий для использования с разделительной колонкой.

Детектор электропроводности, проточный, малого объема, с неметаллическим каналом потока.

8 Оценка профессионального воздействия

Для подробной информации по разработке соответствующей стратегии оценки и общих рекомендаций по стратегии измерения следует обращаться к соответствующим международным, европейским или национальным стандартам (например, ИСО 20581 [3], ASTM E1370 [8], EH 689 [10]).

9 Отбор проб

9.1 Подготовка к отбору проб

9.1.1 Выбор и использование пробоотборников

Выбирают пробоотборники (см. 7.1.1) в соответствии с требуемым предельным значением. Пробоотборники должны обеспечивать отбор соответствующей фракции частиц в воздухе по ИСО 7708 и испытываться согласно EH 13205.

Пробоотборники должны быть изготовлены из электропроводящего материала, поскольку пробоотборники, изготовленные из непроводящего материала, имеют электростатические свойства, которые могут оказать влияние на представительность отбора проб.

Если выбранные пробоотборники имеют внутренний кассетный фильтр или картридж, который должен быть промыт при подготовке пробы (см. 9.5.2 и 10.1.3), то он должен быть изготовлен из материала, не взаимодействующего с кислотами.

Пробоотборники применяют при скорости потока, установленной в соответствии с инструкциями производителя. Подробная информация приведена в PD CEN/TR 15230 [9].

9.1.2 Период отбора проб

В соответствии с целью измерения (см. раздел 8) период отбора проб должен быть достаточен для определения серной или фосфорной кислоты с допустимой неопределенностью, принятой в области промышленной гигиены. Если ожидается высокая концентрация взвешенных в воздухе частиц, выбирают небольшой период отбора проб, чтобы не возникал риск перегрузки фильтра твердыми частицами. Например, оценивают минимальный период отбора проб t_{min}, мин, необходимый для обеспечения отбора количества серной или фосфорной кислоты, превышающего нижний предел диапазона измерений методики анализа, когда их массовая концентрация в исследуемом воздухе соответствует 10 %-му предельно допустимому значению, по формуле

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

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

q_V — заданный расход воздуха, дм^3/мин;

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

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

9.1.3 Влияние температуры и давления

Руководство по эксплуатации пробоотборника должно содержать информацию о зависимости измеренного значения объемного расхода от температуры и давления (см. 7.1.4). Если различие между температурой воздуха рабочей зоны 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 воздуха рабочей зоны и атмосферное давление, при которых была проверена градуировка расходомера, и измеряют и записывают температуру воздуха рабочей зоны 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.

При необходимости приводят значения концентрации серной или фосфорной кислоты в воздухе к стандартным условиям (см. ИСО 8756 [1]). Для этого измеряют и записывают температуру воздуха рабочей зоны и атмосферное давление в начале и в конце периода отбора проб (см. 9.4.1 и 9.4.2) и используют формулу, приведенную в А.2.

Массовые концентрации серной или фосфорной кислоты в воздухе обычно определяют при производственных условиях (температуре, давлении) в рабочей зоне. Если концентрацию необходимо сравнивать с предельными значениями профессионального воздействия, которые указаны при нормальной температуре и давлении, то концентрацию следует указывать при соответствующих условиях.

9.1.4 Обработка проб

Для снижения риска повреждения или загрязнения с фильтрами работают только с помощью пинцета из ПТФЭ в чистом помещении с минимальным содержанием серной и фосфорной кислот в воздухе.

9.1.5 Мешающие вещества при отборе проб

Серная кислота широко применяется в промышленности (например, при добыче фосфоритов и других руд, при обработке металлов, в гальванотехнике, при сульфировании, как компонент нитрующих кислот, как осушитель, в свинцовых аккумуляторах). Во многих рабочих зонах в воздухе присутствует не только серная кислота, но могут встречаться ее соли и другие серосодержащие соединения (например, диоксид и триоксид серы, производные дитиокарбаминовой кислоты). Фосфорную кислоту также широко применяют в промышленности (например, в производстве фосфатных удобрений, фосфатов, фарфоровых замазок, в качестве катализатора полимеризации, при обработке металлов, в качестве реактива для травления и в производстве огнезащитных составов). Во многих рабочих зонах в воздухе присутствует не только фосфорная кислота, но могут встречаться и фосфаты, оксид фосфора (V) или другие соединения фосфора (например, соли метафосфорной кислоты). Перед началом отбора проб рассматривают подходы к решению проблемы возможных мешающих веществ:

- если результаты анализа необходимы для сравнения с предельно допустимым значением для серной и/или фосфорной кислот и ожидается, что в исследуемом воздухе присутствуют соли серной

или фосфорной кислот, то в результаты вводят поправку на содержание свободной кислоты путем отбора и анализа пробы из источника выделения, например раствора из травильной ванны (см. 12.6);

- если результаты анализа необходимы для сравнения с предельными значениями для фосфорной кислоты и оксида фосфора (V), то необходимо учитывать, что различить эти два химических вещества невозможно. Поэтому если в исследуемом воздухе (см. 12.6) могут присутствовать оба эти вещества, то в протоколе приводят результаты анализа по фосфорной кислоте и замечание о том, что представленное в протоколе значение содержания фосфорной кислоты может относиться также и к оксиду фосфора (V).

Примечание — Оксид серы (VI), оксид серы (IV) и летучие органические серосодержащие соединения, присутствующие в воздухе рабочей зоны в виде газов и паров, при отборе проб не оказывают мешающего влияния.

9.2 Подготовка к отбору проб

9.2.1 Очистка пробоотборников

Пробоотборники (см. 7.1.1) следует тщательно очищать перед использованием. Пробоотборники разбирают, выдерживают в растворе моющего средства, тщательно промывают водой (см. 6.1), вытирают впитывающей тканью. Пробоотборникам дают окончательно высохнуть перед сборкой. В качестве альтернативы используют лабораторную моющую машину.

Примечание — Некоторые пробоотборники являются одноразовыми и не требуют очистки перед использованием.

9.2.2 Установка фильтров в пробоотборники

В чистые пробоотборники (см. 9.2.1) вставляют требуемые мембранные фильтры или фильтры из кварцевого волокна (см. 7.1.2), маркируют каждый пробоотборник и закрывают защитной крышкой или заглушкой.

Примечание — Некоторые пробоотборники поставляются с предварительно установленными производителем фильтрами.

9.2.3 Установка объемного расхода

Установку объемного расхода выполняют в чистом помещении с минимальным содержанием серной и фосфорной кислот.

Соединяют каждый пробоотборник с установленным фильтром с насосом (используя гибкий шланг). С каждого пробоотборника снимают защитную крышку или вынимают пробку, включают насос, присоединяют расходомер к входному(ым) отверстию(ям) пробоотборника и устанавливают требуемый объемный расход. Выключают насос и закрывают пробоотборник крышкой или пробкой для предотвращения попадания загрязняющих веществ при транспортировании к месту отбора проб.

Перед установкой объемного расхода насос должен выйти на рабочий режим.

9.2.4 Холостые пробы

Для отбора холостой пробы используют один чистый пробоотборник с установленным фильтром из каждой подготовленной партии (минимум три), состоящей из десяти пробоотборников. 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.

9.3 Место отбора проб

9.3.1 Индивидуальный отбор проб

Размещают пробоотборник в зоне дыхания работника так близко к его рту и носу, насколько это практически осуществимо, например прикрепляют к воротнику. Насос для отбора проб закрепляют на одежде работника таким образом, чтобы он не мешал его производственной деятельности, например с помощью поясничного ремня, или помещают его в карман.

Рассматривают, влияет ли характер рабочего процесса на различие между фактическим воздействием серной или фосфорной кислоты 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

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.

Если стационарный отбор проб проводят для оценки фонового содержания серной или фосфорной кислоты в рабочей зоне, то выбирают место отбора проб, достаточно удаленное от рабочих процессов, чтобы серная и фосфорная кислота от источников выделения не оказывали непосредственного влияния на результаты измерений.

9.4 Отбор проб

9.4.1 В начале отбора проб с пробоотборника снимают защитную крышку или вынимают пробку и включают насос. Регистрируют значения времени и объемного расхода в начале отбора проб. Если насос оснащен интегральным таймером, то проверяют установку нуля. При необходимости (см. 9.1.3) измеряют температуру воздуха рабочей зоны и атмосферное давление в начале отбора проб при помощи термометра и барометра 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 определяют продолжительность отбора проб. Проверяют показания индикатора неисправностей и/или интегрального таймера и при наличии сбоев в течение всего периода отбора проб пробу бракуют. Определяют объемный расход по окончании отбора проб при помощи расходомера и записывают полученное значение. При необходимости (см. 9.1.3) измеряют температуру воздуха рабочей зоны и атмосферное давление по окончании отбора проб при помощи термометра и барометра 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) записывают значения температуры воздуха рабочей зоны и атмосферного давления. Вычисляют объем отобранного воздуха, выраженный в $дм^3$, при температуре воздуха рабочей зоны и атмосферном давлении умножением среднего значения расхода, в $дм^3$/мин, на продолжительность отбора проб в минутах.

Если проверка расхода после отбора проб показала изменение значения пределах 5 % от измеренного значения до отбора проб, то используют объемный расход перед отбором проб или рассчитывают средний объемный расход путем усреднения объемных расходов в начале и конце периода отбора.

Если скорость потока после отбора пробы отличается более чем на 5 % от скорости потока перед отбором пробы, пробу следует либо считать недействительной, либо помечать ее с расчетом концентраций с использованием обоих значений скорости потока. Пробоотборники для определенных размерных фракций должны работать в диапазоне ±5 % от номинального расхода, поэтому пробу считают недействительной, поскольку отклонение до и после отбора пробы, превышающее 5 %, будет выходить за допустимые пределы диапазона.

9.5 Транспортирование

9.5.1 Пробоотборники, оснащенные фильтром

Из пробоотборников вынимают фильтр (см. 7.1.1, примечание 2), помещают его в маркированный контейнер для транспортирования (см. 7.1.5) и закрывают крышкой. В качестве альтернативы транспортируют в лабораторию пробоотборники с отобранными пробами. Серная и фосфорная кислоты относятся к сильным кислотам, поэтому следует проявлять особую осторожность для предотвращения контакта отобранной пробы со стенками контейнера для транспортирования.

Фильтры из кварцевого волокна сразу после отбора проб помещают с помощью чистого пинцета из ПТФЭ в емкость из полипропилена с завинчивающейся крышкой, аккуратно пипеткой добавляют в емкость 4,0 $см^3$ раствора для экстракции, закрывают пластиковой крышкой и осторожно взбалтывают.

9.5.2 Пробоотборники с внутренним кассетным фильтром

Из пробоотборников с внутренним кассетным фильтром (см. 7.1.1, примечание 2), кроме случаев применения фильтров из кварцевого волокна (см. 9.5.1), перед транспортированием вынимают кассетный фильтр, закрывают его крышкой или зажимом.

9.5.3 Пробоотборники одноразовые кассетного типа

При использовании одноразовых пробоотборников кассетного типа их транспортируют в лабораторию не разбирая.

В случаях, описанных в 9.5.2 и 9.5.3, при использовании фильтров из кварцевого волокна сразу после отбора проб их помещают с помощью чистого пинцета из ПТФЭ в емкость из полиэтилена с завинчивающейся крышкой, омывают внутренние поверхности кассетного фильтра 4,0 $см^3$ раствора для экстракции, смывы помещают в емкость для пробы, закрывают его пластиковой крышкой и осторожно взбалтывают.

Экстракцию проб можно проводить в пробоотборниках, описанных в 9.5.2 и 9.5.3, если они имеют достаточную вместимость, водонепроницаемы, а входное отверстие для пробы и выходное отверстие закрыты защитными заглушками. В этом случае раствор для экстракции вводят в пробоотборник через входное отверстие для воздуха, входное и выходное отверстия для воздуха закрывают защитными заглушками, а пробоотборник транспортируют в лабораторию в вертикальном положении.

Примечание — Для получения количественного извлечения серной кислоты необходимо экстрагировать сульфаты с фильтров из кварцевого волокна сразу после отбора проб (см. [19]).

9.5.4 Транспортирование проб в лабораторию

Пробы (см. 9.5.1 — 9.5.3) для предотвращения их повреждения транспортируют в лабораторию в маркированном контейнере, предназначенном для перевозки проб.

Сопроводительная документация к пробам должна четко отражать цепочку операций по обеспечению сохранности проб (см., например, ASTM D4840 [6]).

10 Анализ

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — При проведении анализа необходимо использовать средства индивидуальной защиты (перчатки, защитную маску или очки).

10.1 Приготовление анализируемых и градуировочных растворов и растворов для фильтрации

10.1.1 Общие положения

Элюент для используемой разделительной колонки можно использовать в качестве экстракционного раствора и для приготовления тест-растворов для определения серной или фосфорной кислоты.

10.1.2 Фильтры из кварцевого волокна

Фильтры, помещенные в полиэтиленовые сосуды с завинчивающейся крышкой или кассету (см. 9.5.3) с пробой встряхивают для перемешивания содержимого, следя за тем, чтобы при этом фильтр оставался полностью погруженным в жидкость. Помещают сосуды или кассеты с пробой в ультразвуковую ванну на 15 мин, затем вынимают и оставляют с погруженными фильтрами на 1 ч при комнатной температуре, периодически вращая и встряхивая.

Если экстракцию осуществляют в одноразовом пробоотборнике кассетного типа (см. 9.5.3), то удаляют защитную заглушку из входного отверстия пробоотборника и помещают в ультразвуковую ванну на 15 мин в вертикальном положении для предотвращения выплескивания и загрязнения раствора пробы.

Фильтруют каждый раствор пробы через мембранный фильтр (см. 7.2.4) с использованием одноразового шприца, помещая каждый фильтрат в отдельную маркированную виалу для автоматического пробоотборника хроматографа.

10.1.3 Фильтры из ПВХ и ПТФЭ

Открывают контейнеры для транспортирования фильтров, кассетные фильтры для пробоотборников или пробоотборники (см. 9.5) и переносят каждый фильтр в отдельный маркированный лабораторный стакан емкостью 50 $см^3$, используя чистый пинцет из ПТФЭ, следя за тем, чтобы сторона фильтра с отобранной пробой была обращена вверх. Для экстракции также можно использовать одноразовую трубку, гарантируя, что фильтр будет погружен в воду при добавлении экстракционного раствора. Аналогичным образом обращаются с холостыми фильтрами (см. 9.2.4).

Экстракцию проб можно проводить в одноразовом пробоотборнике кассетного типа, если они имеют достаточную вместимость, водонепроницаемы, а входное отверстие для пробы и выходное отверстие закрыты защитными заглушками. В этом случае раствор для экстракции добавляют в пробоотборник через входное отверстие для воздуха, а пробоотборники удерживают в вертикальном положе-

нии во время обработки их в ультразвуковой ванне для предотвращения выплескивания и загрязнения раствора пробы.

Аккуратно пипеткой добавляют 4 $см^3$ раствора для экстракции в каждый лабораторный стакан. Если используемый пробоотборник был такого типа, что осевшие на его внутренних поверхностях твердые частицы являются частью пробы (см. 7.1.1, примечание 2), то используют раствор для экстракции для тщательного вымывания твердых частиц, осевших на внутренних поверхностях пробоотборника, в лабораторный стакан. Из-за гидрофобных свойств ПТФЭ при использовании фильтров из ПТФЭ в раствор для экстракции добавляют 0,1 $см^3$ этанола.

Осторожно вращают стаканы для перемешивания их содержимого, следя за тем, чтобы фильтры оставались полностью погруженными в жидкость. Обрабатывают стаканы в ультразвуковой ванне в течение 15 мин, а затем оставляют погруженными на 1 ч при комнатной температуре, периодически вращая и встряхивая.

Фильтруют каждый раствор пробы через мембранный фильтр (см. 7.2.4), например, с использованием одноразового шприца, помещая каждый фильтрат в отдельную маркированную виалу для автоматического пробоотборника хроматографа.

10.1.4 Приготовление калибровочных растворов

Многоточечная калибровка (количество точек должно соответствовать лабораторной системе контроля качества) должна проводиться в пределах линейного диапазона аналитической методики, чтобы охватить надлежащий диапазон концентраций сульфат- и фосфат-ионов. Аккуратно пипеткой переносят соответствующий объем рабочего стандартного раствора сульфат- и фосфат-ионов (см. 6.6) в индивидуальные маркированные мерные колбы, доводят до метки водой (см. 6.1) или элюентом (см. 6.5), закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Свежие градуировочные растворы готовят ежедневно.

10.2 Хроматографический анализ

Вводят градуировочные растворы (см. 10.1.4) в ионный хроматограф в порядке увеличения их массовой концентрации и определяют площади пиков серной или фосфорной кислоты для каждого градуировочного раствора, зарегистрированные с помощью детектора электропроводности.

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

Примечание 1 — Если $r^2 \leq 0{,}999$, то возможно, что после удаления одной ошибочной градуировочной точки повторная обработка данных даст приемлемую градуировочную функцию.

Вводят растворы холостых лабораторных проб (см. 10.4.1), холостые растворы и анализируемые растворы проб (см. 10.1) в ионный хроматограф, и регистрируют с помощью детектора хроматограммы каждого раствора. Для определения массовых концентраций серной или фосфорной кислоты используют сохраненную в памяти прибора градуировочную функцию.

Анализируют градуировочный холостой раствор и градуировочный раствор с массовой концентрацией, соответствующей средней части диапазона измерений после начальной градуировки и после анализа каждых десяти анализируемых растворов. Если измеренное значение массовых концентраций сульфат- и фосфат-ионов при введении градуировочного холостого раствора находится выше предела обнаружения методики, определенного в соответствии с 10.3.2, или если измеренные массовые концентрации сульфат- и фосфат-ионов при проверке градуировки изменились более чем на 5 %, то выполняют одно из следующих корректирующих действий:

- 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.

Анализируют растворы холостых реактивов и растворы лабораторных холостых проб, как указано в 10.4, и растворы для контроля качества, а результаты анализа используют для контроля характеристик методики.

Если обнаружено, что массовые концентрации сульфат- или фосфат-ионов превышают верхний предел линейного участка градуировочной функции, то разбавляют анализируемые растворы для того, чтобы результаты попадали в область линейности градуировочной функции, и повторяют анализ. При разбавлении растворов добавляют необходимый объем раствора для экстракции (см. 10.1), чтобы раз-

бавленные анализируемые растворы и градуировочные растворы совпадали по матрице, и записывают коэффициент разбавления $f_{dilution}$.

Примечание 2 — При работе с пробами, в которых ожидается очень высокое содержание сульфат- или фосфат-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

Оценивают инструментальные пределы обнаружения для сульфат- и фосфат-ионов в условиях проведения анализа в соответствии с процедурой, приведенной ниже, 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 методики (см. [20]). Инструментальный предел обнаружения чаще всего ниже, чем предел обнаружения методики, поскольку в нем учитывают только изменчивость отдельных показаний прибора; при измерениях, выполненных для одного раствора, не учитывают вклады в изменчивость, обусловленные матрицей или пробой.

Готовят анализируемый раствор с содержанием сульфат- и фосфат-ионов, близким к инструментальным пределам их обнаружения, разбавляя рабочий стандартный раствор в соответствии с требуемым коэффициентом разбавления. Проводят не менее десяти измерений анализируемого раствора (10 отдельных растворов) и вычисляют инструментальный предел обнаружения для сульфат- и фосфат-ионов, равный утроенному стандартному отклонению среднего значения концентрации аналита в пробе.

10.3.2 Оценка пределов обнаружения и количественного определения методики

Оценивают предел обнаружения методики и предел количественного определения в условиях проведения анализа в соответствии с процедурой, установленной в 10.3.1 (основанной на подходе, описанном в [20]), и повторяют действия при значительном изменении условий проведения анализа.

Готовят не менее десяти фильтров (см. 7.1.2) с сульфат- и фосфат-ионами в количестве, близком к ожидаемому пределу обнаружения методики (например, 1,5 мкг сульфат- или фосфат-ионов) путем нанесения на каждый фильтр 0,1 $см^3$ раствора, приготовленного путем разбавления рабочего стандартного раствора с соответствующим коэффициентом разбавления. Проводят измерения на ионном хроматографе анализируемых растворов, полученных для каждого фильтра с введенным аналитом после проведения экстракции аналита с фильтров, и вычисляют предел обнаружения методики, равный утроенному стандартному отклонению среднего значения концентрации аналита в пробе, и предел количественного определения, равный десятикратному стандартному отклонению среднего значения концентрации аналита в пробе.

Примечание — В качестве альтернативы может быть использована процедура оценки предела обнаружения прибора, заключающаяся в анализе проб, полученных на основе фильтров с введенным аналитом, с содержанием, находящимся в области предполагаемого значения предела обнаружения (см. [20]).

10.4 Контроль качества

10.4.1 Холостые реактивы и холостые лабораторные пробы

Выполняют в отношении холостых реактивов и лабораторных холостых проб все процедуры подготовки и анализа для того, чтобы определить, не происходит ли загрязнение проб при проведении работ в лаборатории. Готовят и анализируют растворы холостых реактивов и лабораторных холостых проб как минимум по одному для каждой партии фильтров и реактивов или как минимум по одному на каждые 20 проб.

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

10.4.2 Растворы для контроля качества

Для оценки точности методики 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 проб с удвоенным количеством введенного аналита. Пробы с введенным аналитом и пробы с удвоенным количеством введенного аналита состоят из фильтров, на которые были добавлены сульфат- и фосфат-ионы в известных количествах. (Это может

быть выполнено путем введения рабочих стандартных растворов известного объема в количествах, соответствующих линейному динамическому диапазону прибора. Исходные стандартные растворы, используемые для приготовления рабочего стандартного раствора, содержащего сульфат- и фосфат-ионы, и градуировочные растворы должны быть получены от разных изготовителей). Готовят и анализируют растворы для контроля качества как минимум по одному для партии фильтров и реактивов или как минимум по одному на каждые 20 проб.

Контролируют выполнение методики 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 методики выходят за контрольные пределы, то исследуют возможные причины этого, выполняют соответствующие корректирующие действия и при необходимости повторяют анализ. Общее руководство по применению контрольных карт приведено в ASTM E882 [7].

10.4.3 Аттестованные стандартные образцы

При наличии соответствующих аттестованных стандартных образцов серной или фосфорной кислоты следует их проанализировать перед проведением рутинных измерений для подтверждения того, что аналитическое извлечение, выраженное в процентах по отношению к сертифицированному значению, удовлетворительно.

10.4.4 Внешняя оценка качества

Если лаборатории проводят анализ воздуха на содержание серной или фосфорной кислоты регулярно, то рекомендуется, чтобы они принимали участие в межлабораторных сличительных испытаниях.

Примечание — Подробную информацию о существующих программах проверки квалификации можно запросить в национальном органе по аккредитации лабораторий или [18].

10.5 Неопределенность измерения

Рекомендуется, чтобы лаборатории оценивали и представляли неопределенность своих измерений в соответствии с ИСО/МЭК 98-3:2008 [4]. Первым этапом должно быть построение диаграммы причинно-следственной связи (см. [16]) для идентификации отдельных источников случайной и неслучайной составляющей неопределенности методики. Затем эти составляющие оценивают и/или определяют экспериментальным путем и включают в бюджет неопределенности. На конечном этапе суммарную неопределенность умножают на соответствующий коэффициент охвата и получают расширенную неопределенность. Рекомендуется использовать коэффициент охвата, равный двум, что соответствует уровню доверительной вероятности вычисленного значения приблизительно 95 %.

Примечание 1 — Примеры применения анализа причинно-следственной связи для аналитических методик приведены в [16] и [17].

Примечание 2 — Составляющие, которые вносят вклад в случайную изменчивость методики, обычно учитываются в прецизионности измерений, которую можно определить по данным контроля качества. При допущении прямоугольного распределения вероятностей погрешность, обусловленная дрейфом прибора, может быть оценена путем деления значения дрейфа, допустимого до повторной градуировки прибора (см. 10.2), на $\sqrt{3}$.

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

11 Представление результатов измерений

Массовые концентрации серной или фосфорной кислоты в воздухе при атмосферных условиях ρ_{acid}, мг/м^3, вычисляют по формуле

$$\rho_{acid} = \frac{\left(\rho_{anion,1} \cdot V_1 \cdot f_{dilution}\right) - \left(\rho_{anion,0} \cdot V_0\right)}{V} \cdot f_{conversion}, \quad (2)$$

где $\rho_{anion,0}$ — средняя массовая концентрация сульфат- или фосфат-ионов в анализируемых холостых пробах, мг/дм^3;

$\rho_{anion,1}$ — массовая концентрация сульфат- или фосфат-ионов в анализируемом растворе пробы, мг/дм^3;

V — объем пробы воздуха рабочей зоны, не приведенный к стандартным условиям, дм^3;

V_0 — объем растворов холостых проб, см^3;

V_1 — объем анализируемого раствора пробы, см^3;

$f_{dilution}$ — коэффициент разбавления ($f_{dilution}$ = 1 при отсутствии разбавления);

$f_{conversion}$ — коэффициент перевода массовой концентрации анионов в массовую концентрацию кислоты ($f_{conversion}$ = 1,021 для сульфат-ионов; $f_{conversion}$ = 1,0318 для фосфат-ионов).

12 Характеристики методики

12.1 Отбор и стабильность пробы

При лабораторном испытании с использованием искусственной атмосферы кислотного тумана серной кислоты была получена эффективность отбора проб более 95 % при массовой концентрации серной кислоты от 0,5 до 10 мг/м^3 и использовании фильтров из ПТФЭ номинальной тонкостью фильтрации 0,45 мкм (см. [12]); спустя четыре недели после отбора пробы аналитическое извлечение для серной или фосфорной кислоты также составило более 95 %. При отборе проб серной или фосфорной кислоты на фильтры из кварцевого волокна спустя четыре недели после отбора аналитическое извлечение составило от 97 % до 100 % (см. [15]).

12.2 Пределы количественного определения методики

Пределы количественного определения методики зависят от применимого предельного значения. В соответствии с [3] предпочтительно, чтобы пределы количественного определения составляли по крайней мере одну десятую или ниже массы, собранной при предельном значении концентрации в объеме пробы, соответствующем усреднению предельного значения и максимальному расходу метода.

12.3 Верхний предел диапазона измерений

Верхний предел диапазона измерений определяется максимально допустимой загрузкой фильтра для отбора проб. Было показано (см. [15]), что проскок не происходит при загрузке фильтров из кварцевого волокна вплоть до 1 мг.

Примечание — Для некоторых типов фильтров проскок фосфорной и серной кислот возникает при высокой загрузке пробой.

12.4 Смещение и прецизионность

12.4.1 Смещение аналитической процедуры

Лабораторные эксперименты показали, что аналитическая методика не имеет значительного смещения. Среднее аналитическое извлечение, определенное по результатам анализа фильтров с введенными аналитами для фосфорной и серной кислот, составило от 97 % до 100 % (см. [15]).

12.4.2 Прецизионность аналитической процедуры

Составляющая коэффициента вариации методики, обусловленная аналитической изменчивостью, $CV_{analysis}$, определенная по результатам анализа фильтров с введенными аналитами, составила от 0,7 % до 3,2 % для фосфорной кислоты, и от 0,5 % до 2,6 % — для серной кислоты (см. [15]).

12.5 Неопределенность методики отбора и анализа проб

Оцененная расширенная неопределенность методики при коэффициенте охвата, равном двум, составила для фосфорной и серной кислот менее 23 %.

12.6 Влияющие величины

Повсеместное присутствие сульфатов и фосфатов может привести к возможному загрязнению реактивов и оборудования, используемых в методике. Поэтому холостые значения пробы должны тщательно проверяться.

Сульфаты и фосфаты повсеместно присутствуют в окружающей среде. Методика измерений, установленная в стандарте, не дает возможности различить анионы, привнесенные из окружающей среды и те анионы, наличие которых обусловлено присутствием свободных кислот в воздухе рабочей зоны (см. 9.1.5). В рабочих зонах, где невозможно определить разницу между аэрозолями серной или фосфорной кислот и аэрозолями, содержащими сульфат- и фосфат-ионы, необходимо параллельно с пробами воздуха (см. 9.1.5) отбирать пробу из источника выделения (например, раствора в гальваниче-

ской ванне). Следует определять (см. [21]) как содержание свободной серной или фосфорной кислоты в воздухе, так и содержание сульфатов или фосфатов в пробе от источника выделения.

Поправочный коэффициент в значение массовой концентрации кислоты в воздухе K вычисляют по результатам анализа пробы от источника выделения по формуле

$$K = \frac{\rho_{acid}}{\rho_{anion}}, \quad (3)$$

где ρ_{acid} — массовая концентрация серной или фосфорной кислоты в пробе, отобранной от источника выделения, определенная при кислотно-основном титровании, мг/м^3;

ρ_{anion} — массовая концентрация сульфат- и фосфат-ионов в пробе, отобранной от источника выделения (вычисленная как серная или фосфорная кислота), определенная методом ионной хроматографии, мг/м^3.

Результаты измерений массовых концентраций серной кислоты или фосфорной кислоты в пробе воздуха затем пересчитывают с использованием вычисленного поправочного коэффициента. Скорректированное значение массовой концентрации $\rho_{acid,corr}$, мг/м^3, серной или фосфорной кислоты в пробе воздуха вычисляют по формуле

$$\rho_{acid,\ corr} = K \cdot \rho_{acid,det}, \quad (4)$$

где $\rho_{acid,det}$ — массовая концентрация серной или фосфорной кислоты (см. раздел 11), мг/м^3.

Примечание — Оксид фосфора (V) (P_2O_5) взаимодействует с водой с образованием фосфорной кислоты, и, таким образом, эти два соединения не могут быть определены раздельно.

13 Протокол испытаний

13.1 Запись результатов измерений

Протокол испытаний должен содержать 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 насоса для отбора проб, его идентификационные данные;

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

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

i) средний расход во время отбора проб, выраженный в дм^3/мин;

j) средние значения температуры воздуха рабочей зоны и атмосферное давление во время отбора проб при необходимости (см. 9.1.3);

k) объем отобранного воздуха рабочей зоны, выраженный в дм^3;

l) инициалы и фамилию специалиста, проводившего отбор проб;

m) усредненные по времени значения массовых концентраций серной или фосфорной кислоты в пробе воздуха при температуре воздуха рабочей зоны и атмосферном давлении или приведенное к стандартным условиям, выраженные в мг/м^3;

n) аналитические величины, используемые для вычисления результата измерения, включая массовые концентрации сульфат- и фосфат-ионов в пробе и холостом растворе, объем пробы и холостого раствора, коэффициент разбавления при необходимости.

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

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

p) оцененные пределы обнаружения прибора и методики, пределы количественного определения в рабочих условиях, неопределенность измерений в соответствии с ИСО/МЭК 98-3:2008 [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 другой(ие) элемент(ы) 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}, дм^3, 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, дм^3/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 % 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 по эксплуатации.

А.2 Приведение массовых концентраций серной и фосфорной кислот в воздухе к стандартным условиям

При необходимости (см. 9.1.3) приводят результаты измерения массовых концентраций серной или фосфорной кислоты к стандартным условиям (например 293 К и 101,3 кПа) и вычисляют скорректированную массовую концентрацию кислоты в пробе воздуха $\rho_{acid,corr}$, мг/м^3, при стандартных условиях по формуле

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

где ρ_{acid} — массовая концентрация кислоты 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 ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным и межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального, межгосударственного стандарта
ISO 1042	MOD	ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия»
ISO 3585		*
ISO 3696	MOD	ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия»
ISO 7708	IDT	ГОСТ Р ИСО 7708—2006 «Качество воздуха. Определение гранулометрического состава частиц при санитарно-гигиеническом контроле»
ISO 8655-1	—	*
ISO 8655-2	—	*
ISO 8655-6	—	*
ISO 18158	—	*
ISO 21832:2018	IDT	ГОСТ Р ИСО 21832—2021 «Воздух рабочей зоны. Металлы и металлоиды в частицах, находящихся в воздухе. Требования к оценке процедур измерения»
EN 13205	IDT	ГОСТ Р ЕН 13205—2010 «Воздух рабочей зоны. Оценка характеристик приборов для определения содержания твердых частиц»

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

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты;
- MOD — модифицированные стандарты.

Библиография

[1] ISO 8756, Air quality — Handling of temperature, pressure and humidity data

[2] ISO 13137, Workplace atmospheres — Pumps for personal sampling of chemical and biological agents — Requirements and test methods

[3] ISO 20581, Workplace air — General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents

[4] ISO/IEC Guide 98-3:2008, Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)

[5] ISO/IEC Guide 99, International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)

[6] ASTM D4840, Standard guide for sampling chain-of-custody procedures

[7] ASTM E882, Standard guide for accountability and quality control in the chemical analysis laboratory

[8] ASTM E1370, Standard guide for air sampling strategies for worker and workplace protection

[9] PD CEN/TR 15230:2005, Workplace atmospheres — Guidance for sampling of inhalable, thoracic and respirable aerosol fractions

[10] EN 689:1995, Workplace atmospheres — Guidance for the assessment of exposure by inhalation to chemical agents for comparison with limit values and measurement strategy

[11] ACGIH. Threshold limit values for chemical substances and physical agents; biological exposure indices. American Conference of Government Industrial Hygienists, Cincinnati, OH (updated annually). Available (2007-09-13) at: gost.e-ecolog.ru

[12] Breuer D. Measurement of vapour-aerosol mixtures. J. Environ. Monit. 1999, 1 pp. 299—305

[13] Breuer D., Petra Heckmann, Krista Gusbeth, Gregoria Schwab, Morten Blaskowitz and Andreas Moritz. Sulfuric acid at workplaces—applicability of the new Indicative Occupational Exposure Limit Value (IOELV) to thoracic particles, Journal of Environmental Monitoring. 2012, 14 p. 440

[14] Currie L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). Pure Appl. Chem. 1995, 67 pp. 1699—1723

[15] Deutsche Forschungsgemeinschaft. Inorganic acid mists. In: Analyses of hazardous substances in air. Kettrup A., Greim H. (eds.). Wiley-VCH, Vol. 6, 2002, pp. 67—78

[16] 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

[17] 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 (Lond.). 1998, 123 pp. 1387—1392

[18] European Information System on Proficiency Testing Schemes (EPTIS). Available at: https:// gost.e-ecolog.ru

[19] Institut for Occupational Safety and Health of the German Accident Insurance (IFA). Code 6173: Anorganic Acids, particular: phosphoric acid and sulfuric acid, gost.e-ecolog.ru

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

[21] Krämer W., Bender H.F., Leuppert G., Fischer P., Gusbeth K., Breuer D. Messung von Schwefelsäure in verschiedenen Arbeitsbereichen [Measurement of sulfuric acid at various workplaces]. Gefahrst. Reinhalt. Luft. 2002, 62 pp. 45—51

[22] Métropol. Métrologie des polluants, Institut National de Recherche et de Securité, Nancy, 2005 (Fiche No. 009). Available (2007-09-13) at: gost.e-ecolog.ru

[23] Thermo Fisher Scientific Dionex. Dionex reference library, manuals, technical documents, applications, product literature. See: gost.e-ecolog.ru

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.30

Ключевые слова: воздух рабочей зоны, кислоты, серная кислота, фосфорная кислота, ионная хроматография

Редактор *М.В. Митрофанова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Р.А. Ментова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 09.10.2025. Подписано в печать 21.10.2025. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,12.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

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

gost.e-ecolog.ru