Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации фтора в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

Методические указания
МУК 4.1.3058—13

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
10 июля 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации фтора в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

Методические указания МУК 4.1.3058—13

Свидетельство о метрологической аттестации от 15.02.2010 № 224.02.03.022/2010.

1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения фотометрического метода для измерения массовых концентраций фтора в воздухе рабочей зоны в диапазоне от 0,014 до 1,0 мг/м^3.

Методика предназначена для применения в лабораториях предприятий, организаций и учреждений, осуществляющих производственный контроль воздуха рабочей зоны и аккредитованных в установленном порядке на право проведения таких исследований.

Методические указания носят рекомендательный характер.

2. Характеристика вещества

2.1. Эмпирическая формула: F_2.

2.2. Молекулярная масса: 38.

2.3. Регистрационный номер CAS: 7782−41−4.

2.4. Физико-химические свойства.

Фтор – газ, слегка окрашенный в желтый цвет, превращающийся при 85 К в жидкость желтого цвета, замерзающую при 55 К. Чрезвычайно реакционноспособен. Тенденция к присоединению электрона у фтора рекордно высока. Агрегатное состояние в воздухе – пары и/или газы.

2.5. Токсикологическая характеристика

Обладает остронаправленным механизмом действия.

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны 0,03 мг/м^3; 1 класс опасности.

3. Требования к показателям точности измерений

3.1. Нормы точности измерений

Нормы точности измерений установлены в национальном стандарте ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

3.2. Приписанные характеристики погрешности измерений и её составляющих

Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в табл. 1.

Таблица 1

Метрологические характеристики метода

Диапазон измерения, мг/м^3	Показатель точности методики (границы относительной погрешности методики при вероятности $P = 0,95$)[1], $\pm\delta$[2], %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{Rл}$, %	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами единичных измерений, полученными в условиях повторяемости), r, %	Предел внутрилабораторной прецизионности (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности), $R_л$, %
от 0,014 до 1,0	25	8	11	22	31

[1] Соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k = 2$.

[2] $\delta = \delta_л$, где $\delta_л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов измерений, полученных по данной МВИ в лаборатории ОАО «АНХК» и лаборатории ФХМИ Ангарского филиала УРАМН ВСНЦ экологии человека СО РАМН – НИИ медицины труда и экологии человека

3.3. Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

– оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации фтора в воздухе рабочей зоны основано на взаимодействии фтора с ализаринкомплексоном лантана с образованием тройного комплексного соединения синего цвета.

Измерения проводят при длине волны 590 нм. Нижний предел измерения содержания в анализируемом объеме пробы – 0,5 мкг в измеряемом объёме пробы. Нижний предел измерения концентрации фтора в воздухе рабочей зоны при отборе 36 дм^3 воздуха, диапазон измеряемых концентраций от 0,014 до 1,0 мг/м^3.

Определению не мешает фтористый водород. Его мешающее влияние устраняется в ходе отбора пробы.

5. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

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

5.1. Средства измерений

Фотоэлектроколориметр с погрешностью измерений оптической плотности 0,5 %	ГОСТ 12083—78
Аспирационное устройство, погрешность измерения объемного расхода не более 5 %	ТУ 4215-000-11696625—2003
Барометр с погрешностью ± 0,8 мм рт. ст.	ТУ 25-04-1618—72
Весы аналитические, погрешность ± 0,1 мг	ГОСТ 24104—01
Весы технические, погрешность ± 0,025 г	ГОСТ 24104—01
Секундомер не ниже 3 класса точности, цена деления секундной шкалы 0,2 с	ГОСТ 5072—91Е
Термометр лабораторный, пределы 0—55 °С, цена деления 0,2 °С	ГОСТ 215—73Е
Цилиндры мерные 100 см^3, 1 000 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Колбы мерные, 2-50-2, 2-100-2, 2-1 000-2	ГОСТ 1770—74Е
Пипетки градуированные вместимостью 1, 5, 10 см^3, 2 класс точности	ГОСТ 29227—91

Шприц медицинский, многократного применения со стеклянным поршнем вместимостью 5, 10 $см^3$ с погрешностью ± 0,2 $см^3$	ТУ 64-1-778—73
Аспирационное устройство	ТУ 4215-000-11696625—2003

Примечание: Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками

5.2. Реактивы

Стандартный образец фтор-иона (водный раствор), массовая концентрация фтор-ионов составляет 1,00 $мг/см^3$ с погрешностью аттестованного значения не более 1 % при $P = 0,95$	ГСО 7261—96
Натрий фтористый, чда	ГОСТ 4463—76
Глицерин, чда	ГОСТ 6259—75
Натрий уксусно-кислый трёхводный, чда	ГОСТ 199—78
Уксусная кислота ледяная, хч	ГОСТ 61—75
Аммиак водный, чда	ГОСТ 3760—79
Ализаринкомплексон (1,2-диокси-антрахинонил-3-триметиламина-N,N-диуксусная кислота), чда	ТУ 6-09-05-489—76
Лантан азотно-кислый шестиводный, хч	ТУ 6-09-4676—78
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72

Примечание: Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией

5.3. Вспомогательные устройства и материалы

Поглотительный сосуд, содержащий 2 г фторида натрия для улавливания из воздуха гидрофторида (№ 1) и поглотительный сосуд, содержащий 5 $см^3$ поглотительного раствора (№ 2)	ТУ 25-11-1081—75
Пробирки колориметрические плоскодонные из бесцветного стекла высотой 120 мм, внутренним диаметром 15 мм	ГОСТ 25336—82Е
Склянки толстостенные с притёртыми пробками, вместимостью 1 $дм^3$	
Емкости полиэтиленовые 100, 500 $см^3$	ТУ 6-19-45—74
Фильтры	ТУ 95-743—80
Шланги резиновые, диаметром 6 мм	ГОСТ 10515—75

Примечание: Допускается применение оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

6. Требование безопасности

6.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, ГОСТ 12.1.018, ГОСТ 12.1.005, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019 и инструкции по эксплуатации приборов.

6.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе на должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

6.3. При работе на промышленной площадке лица, выполняющие отбор проб, должны пройти инструктаж по технике безопасности и соблюдать правила техники безопасности, принятые на предприятии.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим образованием, прошедшие соответствующую подготовку и имеющие навыки работы на фотоэлектроколориметре, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы оперативного контроля при проведении процедур контроля погрешности анализа.

8. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %.

• выполнение измерений на фотоколориметре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией на прибор.

9. Подготовка к выполнению измерений

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. Исходный градуировочный раствор № 1 с массовой концентрацией фтор-иона 20 мкг/см^3 готовят из стандартного образца, взяв из ампулы 2,0 см^3 раствора (ГСО 7261—96) и поместив раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Раствор в колбе доливают дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и переливают в полиэти-

леновую ёмкость на 100 $см^3$, 1 $см^3$ этого раствора содержит 20 мкг фторона. Срок хранения данного раствора – 2 месяца.

9.1.2. Градуировочный раствор № 2 с концентрацией фтор-иона 2 мкг/$см^3$ готовят из стандартного раствора № 1, взяв 5 $см^3$ раствора и поместив в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Раствор в колбе доливают дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и переливают в полиэтиленовую ёмкость. 1 $см^3$ данного раствора содержит 2 мкг фтор-иона.

9.1.3. Буферный раствор pH = 4,5 готовят следующим образом: 60 г трехводного уксусно-кислого натрия и 35 $см^3$ ледяной уксусной кислоты растворяют в мерной колбе на 1 $дм^3$ дистиллированной водой.

9.1.4. Ализаринкомплексон, 0,643 %-й раствор: взвешивают на аналитических весах 0,643 г ализаринкомплексона (с точностью 0,1 мг), переносят в стакан вместимостью 50 $см^3$, добавляют 0,25 $см^3$ концентрированного водного раствора аммиака, 5 $см^3$ воды и растирают стеклянной палочкой навеску до практически полного растворения. Переносят количественно в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 80 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают и далее доводят дистиллированной водой до метки.

При неполном растворении ализаринкомплексона раствор нагревают на водяной бане до растворения навески, затем осторожно по каплям вводят 0,25 $см^3$ ледяной уксусной кислоты при перемешивании раствора и после охлаждения разбавляют водой до 100 $см^3$ в мерной колбе. Раствор отфильтровывают в сухую колбу. Срок хранения раствора – 6 месяцев.

9.1.5. Лантан азотно-кислый 0,72 %-й раствор: взвешивают 0,72 г (с точностью 0,1 мг) шестиводного азотно-кислого лантана, растворяют в мерной колбе, вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора – 30 дней.

9.1.6. Составной реактив. В колбу вместимостью 1 $дм^3$ вносят 700 $см^3$ глицерина, 160 $см^3$ буферного раствора, тщательно перемешивают, добавляют 20 $см^3$ раствора ализаринкомплексона, перемешивают, затем добавляют 20 $см^3$ раствора азотно-кислого лантана и 100 $см^3$ дистиллированной воды и снова тщательно перемешивают. Через сутки раствор готов к употреблению. Реактив устойчив в течение 6 месяцев при хранении в плотно закрытой посуде.

Примечание. Если при приготовлении 0,643 %-го раствора ализаринкомплексона после добавления уксусной кислоты выпадает заметный осадок, в составной реактив вводят больший объем ализаринкомплексона, молярное отношение которого к лантану должно быть 1 : 1. Этот объем находят эксперимен-

тально для каждой партии ализаринкомплексона.

Для этого готовят серию составных растворов с постоянной концентрацией глицерина (35 см^3), буферного раствора (8 см^3), лантана азотно-кислого (1 см^3) и переменной концентрацией ализаринкомплексона (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 см^3) и разбавляют водой до 50 см^3 (серия А).

В мерные колбы вместимостью 50 см^3 помещают 1 см^3 стандартного раствора № 1, 15 см^3 приготовленных составных растворов серии А и разбавляют водой до метки (серия В). Подобным образом готовят соответствующие растворы сравнения, не содержащие фтор-ионов (серия С). Измеряют оптическую плотность растворов серии В в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при 590 нм.

Полученные данные используют для построения кривой насыщения, нанося по оси ординат величины оптических плотностей, а по оси абсцисс – объем раствора ализаринкомплексона в кубических сантиметрах, введенный в составной реактив серии А. Находят по кривой объем индикатора, при котором наблюдается максимальное значение оптической плотности. Вычисляют отношение этого объема к взятому объему раствора лантана азотно-кислого. Эта величина показывает, во сколько раз больше (чем раствора лантана азотно-кислого) нужно взять объем раствора ализаринкомплексона при приготовлении составного реактива.

9.1.7. Поглотительный раствор готовят разбавлением в 2 раза составного реактива дистиллированной водой. Для этого берут 50 см^3 составного реактива, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор устойчив 1 неделю.

9.2. Подготовка прибора

Подготовку фотоэлектроколориметра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности раствора от массы фтор-иона, устанавливают по 6 сериям измерений по 7 концентрациям вещества в каждой серии согласно табл. 2.

Растворы устойчивы в течение 8 часов.

Подготовленные градуировочные растворы выдерживают 10 мин. Затем измеряют оптические плотности растворов в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны светопоглощения 590 нм по отношению к контрольному раствору.

Строят градуировочный график: на ось ординат наносят значения оптических плотностей градуировочных растворов, на ось абсцисс – соответствующую им массу фтор-иона в микрограммах.

Таблица 2

Растворы для установления градуировочной характеристики

№ п/п	Градуировочный раствор фтор-иона с концентрацией 2 мкг/см^3, см^3	Вода дистиллированная, см^3	Составной реактив, см^3	Содержание фтор-иона в измеряемом объёме пробы, мкг
1	–	5,0	5,0	0
2	0,25	4,75	5,0	0,5
3	0,50	4,50	5,0	1,0
4	1,00	4,00	5,0	2,0
5	2,00	3,00	5,0	4,0
6	2,50	2,50	5,0	5,0
7	3,00	2,00	5,0	6,0
8	4,00	1,00	5,0	8,0

Вычисляют значение градуировочного коэффициента K_i для каждого градуировочного раствора по формуле:

$$K_i = \frac{C_i}{\overline{A_i}}, \text{ где} \qquad (1)$$

C_i – содержание фтора в градуировочном растворе, мкг;

$\overline{A_i}$ – среднее значение оптической плотности из 5 измерений.

Вычисляют среднее значение по формуле:

$$K = \frac{\sum K_i}{m}, \text{ где} \qquad (2)$$

m – количество градуировочных растворов.

10. Отбор проб воздуха

Отбор проб следует проводить с учётом требований ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» и Руководства Р.2.2.2006—05 «Общие методические требования к организации и проведению контроля содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны», раздел 2. Контроль соответствия максимальным ПДК.

Воздух с объемным расходом 3,0 дм^3/мин аспирируют через последовательно соединенные: поглотительный сосуд № 1, содержащий 2 г фторида натрия для улавливания из воздуха гидрофторида, фильтродержатель с фильтром и два поглотительных сосуда № 2, содержащих по 5 см^3 поглотительного раствора. После отбора пробы поглотительные сосуды отсоединяют от аспиратора, отводные трубки герметично закрывают. Для измерения ½ ПДК фтора достаточно отобрать 36 дм^3 воздуха. Пробы анализируют не позднее 8 ч после завершения пробоотбора.

11. Выполнение измерений

Содержимое поглотительных сосудов анализируют раздельно, убрав из анализа поглотительный сосуд № 1, содержащий гранулированный фторид натрия. При последующем отборе проб сосуд № 1 заполняют свежей порцией фторида натрия.

После отбора проб в каждый поглотительный сосуд через входную трубку вливают по 5 см^3 поглотительного раствора и тщательно перемешивают. Через 10 мин раствор из поглотительного сосуда переносят в кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм и измеряют оптические плотности при длине волны 590 нм по отношению к контрольному раствору, не содержащему фтор-ионов. Массу фтора определяют с помощью градуировочной характеристики. В том случае, если оптическая плотность раствора пробы равна или превышает максимальное значение оптической плотности на установленной градуировочной характеристике, раствор пробы следует разбавить. Для этого в сухую пробирку вносят 2—5 см^3 раствора пробы, добавляют поглотительный раствор до 10 см^3, перемешивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора.

12. Обработка результатов измерений

12.1. Результат единичного измерения фтора, полученного в условиях повторяемости (одно параллельное определение), рассчитывают по формуле 3:

$$X_i = \frac{m_{1i} + m_{2i}}{V_0}, \text{ мг/м}^3, \text{ где} \qquad (3)$$

m_{1i} и m_{2i} – масса фтора в первом и втором поглотительном сосудах при проведении i единичного измерения, мкг;

V_0 – объем исследуемого воздуха, приведенный к стандартным условиям (температура 20 °С (293 К) и давлении 760 мм рт. ст. (101,3 кПа), дм^3.

12.2. За результат измерения фтора в воздухе рабочей зоны принимают среднеарифметическое значение двух результатов единичных измерений фтора, полученных в условиях повторяемости, для которых выполняется условие приемлемости:

$$\frac{X_{макс} - X_{мин}}{\overline{X}} \cdot 100 \le r_a, \text{ где}$$

$X_{макс}$ – максимальное значение массовой концентрации фтора из двух результатов единичных измерений, мг/м^3;

$X_{мин}$ – минимальное значение массовой концентрации фтора из двух результатов единичных измерений, мг/м^3;

$\overline{X}$ – среднеарифметическое значение двух результатов единичных измерений массовой концентрации фтора, мг/м^3;

r_a – относительное значение предела повторяемости, %.

Если условие приемлемости не выполнилось, то измерения нужно повторить. При повторном невыполнении условия приемлемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля приемлемости, и устраняют их.

13. Оформление результатов измерений

13.1. Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют с учетом требований национального стандарта ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006.

13.2. Результаты измерений массовой концентрации фтора в воздухе рабочей зоны представляют в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, \quad \text{либо} \quad \overline{X} + U, \text{ где}$$

$\overline{X}$ – результат измерения массовой концентрации фтора, полученный в соответствии с процедурами раздела «Обработка результатов измерений», мг/м^3;

Δ – характеристика погрешности измерений, мг/м^3;

U – расширенная неопределенность при $k = 2$, мг/м^3.

Значения Δ и U рассчитываются по формулам:

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{O}, \qquad U = 0{,}01 \cdot U_{отн.} \cdot \overline{O}, \text{ где}$$

δ – границы относительной погрешности методики, соответствующие значению результата измерения $\overline{O}$ при $P = 0{,}95$, % (табл. 1);

$U_{отн.}$ – расширенная неопределенность (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k = 2$, %.

14. Контроль качества результатов измерений

14.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

• оперативный контроль аналитической стадии процедуры измерений (на основе оценки погрешности аналитической стадии при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

• контроль стабильности результатов измерений при реализации аналитической стадии методики (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности аналитической стадии).

14.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с применением образцов для контроля (ОК).

В качестве ОК используют ГСО 7261—96. ОК вносится в поглотительный прибор, содержащий поглотительный раствор. Проводят измерение массы фтора в пробе для анализа, начиная работу с раздела 10 данной МВИ.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры K_k, мкг, рассчитывают по формуле:

$$K_k = |\bar{m} - m_{\text{îê}}|, \text{ где}$$

$\bar{m}$ – результат измерения массы фтора в анализируемом растворе, мкг;

$m_{\text{îê}}$ – масса фтора, внесенного в поглотительный прибор, мкг, рассчитывается по формуле:

$$m = V_{\text{îê}} \cdot \tilde{N}_{\text{îê}}, \text{ где}$$

$V_{ок}$ – объем внесенного раствора ГСО или АС, см^3;

$C_{ок}$ – аттестованное значение массовой концентрации фтора в ГСО или АС, мг/дм^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_{л,а}, \text{ где}$$

$\Delta_{л,а}$ – абсолютное значение характеристики погрешности результатов измерений (аналитическая стадия), мкг, рассчитанное по формуле:

$$D_{ë,à} = 0{,}01 \cdot U_{ë,à} \cdot n_{îê}, \text{ где}$$

$\delta_{л,а}$ – относительное значение характеристики погрешности результатов измерений (аналитическая стадия), установленное при реализации настоящей методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений; $\delta_{л,а}$ = 24 %.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K$$

При невыполнении данного условия эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.3. Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

gost.e-ecolog.ru