ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 21438-1— 2011

Воздух рабочей зоны

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Часть 1

НЕЛЕТУЧИЕ КИСЛОТЫ (СЕРНАЯ И ФОСФОРНАЯ)

ISO 21438-1:2007
Workplace atmospheres — Determination of inorganic acids by ion chromatography — Part 1: Non-volatile acids (sulfuric acid and phosphoric acid)
(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2012

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Автономной некоммерческой организацией «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (АНО «НИЦ КД») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык 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 1 декабря 2011 г. № 669-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 21438-1:2007 «Воздух рабочей зоны. Определение неорганических кислот методом ионной хроматографии. Часть 1. Нелетучие кислоты (серная и фосфорная)» (ISO 21438-1:2007 «Workplace atmospheres — Determination of inorganic acids by ion chromatography — Part 1: Non-volatile acids (sulfuric acid and phosphoric acid)»).

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «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

© Стандартинформ, 2012

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

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 приведен доступный метод определения содержания кислот в воздухе рабочей зоны для оценки их воздействия на работников промышленных предприятий. Метод, приведенный в стандарте, будет полезен для специалистов, работающих в области промышленной гигиены и охраны труда, аналитических лабораторий, промышленных предприятий, использующих 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 — 2012—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения усредненной по времени массовой концентрации серной и фосфорной кислот в воздухе рабочей зоны методом ионной хроматографии.

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

Метод анализа применяют для определения серной и фосфорной кислот при их массе в пробе от 0,005 до 2,0 мг при отсутствии разбавления.

Диапазоны значений массовой концентрации серной и фосфорной кислот в воздухе, для которых применяют методику измерений, определяются методом отбора проб, выбираемым пользователем. Для пробы воздуха объемом 1 $м^3$ диапазон измерений составляет приблизительно от 0,005 до 2,0 $мг/м^3$.

Метод не применяют для определения триоксида серы.

Методика измерений не дает возможности определить разницу между кислотами и их соответствующими солями при их совместном присутствии в воздухе.

Методика измерений не дает возможности определить разницу между фосфорной кислотой и пентаоксидом фосфора (ангидридом фосфорной кислоты) при их одновременном присутствии в воздухе рабочей зоны.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

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

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

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

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

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

Издание официальное

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

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

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями.

3.1 Общие определения

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

[ЕН 1540] [1]

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

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

Примечания

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

2 В соответствии с ЕН 1540, терминологическая статья 3.8 [1].

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

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

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

[ЕН 1232, пункт 3.36] [2]

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

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

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

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

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

Примечание — Примерами предельных значений для различных регламентированных периодов являются предельно допустимые уровни краткосрочного и долгосрочного воздействий (см. [3]).

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

[ЕН 1540] [1]

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

3.2 Определения гранулометрических фракций

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

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

[ИСО 7708, пункт 2.4]

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

[ИСО 7708, пункт 2.3]

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

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

[ИСО 7708, пункт 2.13]

3.3 Отбор проб

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

[ЕН 1540]

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

[ЕН 1540]

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

Примечание — Данное определение приведено с целью соответствия настоящему стандарту.

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

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

3.4 Анализ

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

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

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

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

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

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

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

3.4.7 **линейный динамический диапазон** (linear dynamic range): Диапазон значений массовой концентрации сульфат- или фосфат-ионов, в котором градуировочная характеристика линейна.

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

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

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

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

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

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

3.4.12 **исходный стандартный раствор**[1)] (stock standard solution): Раствор, используемый для приготовления градуировочных растворов, с содержанием сульфат- и/или фосфат-ионов, аттестованный и прослеживаемый к национальным эталонам.

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

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

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

3.5 Статистика

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

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

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

Примечание — Коэффициент охвата обычно составляет от 2 до 3.

[ISO Guide 98:1995, 2.3.6]

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

[ISO Guide 98:1995, 2.3.4]

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

[ISO Guide 98:1995, 2.3.5]

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

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

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

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

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

Примечания

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

2 Неопределенность измерения в общем виде включает в себя множество составляющих. Некоторые из них могут быть оценены исходя из статистического распределения результатов ряда измерений и охарактеризованы через стандартные отклонения. Другие составляющие, которые также могут быть охарактеризованы через стандартные отклонения, оценивают исходя из предполагаемых распределений вероятностей, основанных на опыте или другой информации. В «Руководстве по выражению неопределенности измерений» (ISO Guide 98:1995 [4]) эти два случая рассмотрены как оценивание неопределенности по типу А и типу В соответственно.

3 Адаптировано ISO Guide 98:1996,пункт 3.9 [5].

4 Основные положения

4.1 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).

4.2 Отобранную пробу затем обрабатывают водой (см. 6.1) или элюентом (см. 10.1.1) без нагрева для извлечения серной и фосфорной кислот.

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

4.4 Результаты анализа получают по графику зависимости электропроводности от содержания целевого компонента. Они могут быть использованы для оценки воздействия на рабочем месте серной и фосфорной кислот (и пентаоксида фосфора), находящихся в воздухе.

5 Требование

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

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

6.1 Вода, полученная в системе, обеспечивающей получение сверхчистой воды, с удельным электрическим сопротивлением не менее 0,18 Мом · м (18 Мом · см).

6.2 Реактивы для ионной хроматографии с химическим подавлением

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

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

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

6.2.3 Исходный раствор карбоната/гидрокарбоната натрия для экстракции и элюирования, содержащий 0,27 моль/л Na_2CO_3 и 0,03 моль/л $NaHCO_3$.

Растворяют 2,86 г карбоната натрия (см. 6.2.1) и 0,25 г гидрокарбоната натрия (см. 6.2.2) в 25 мл воды (см. 6.1) и взбалтывают для перемешивания. Количественно переносят раствор в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 мл (см. 7.2.2.1), доводят до метки водой (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

6.2.4 Раствор карбоната/гидрокарбоната натрия для экстракции и элюирования, содержащий 0,0027 моль/л Na_2CO_3 и 0,0003 моль/л $NaHCO_3$.

Переносят 10 мл исходного раствора карбоната/гидрокарбоната натрия для экстракции и элюирования (см. 6.2.3) в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1 л (см. 7.2.2.1), доводят до метки водой (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

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

6.3 Реактивы для ионной хроматографии с электронным подавлением

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

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

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

6.3.3 Метанол (CH_4O) класса чистый для высокоэффективной жидкостной хроматографии.

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

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

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

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

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

Растворяют 1,66 г фталевой кислоты (6.3.1) в смеси ацетонитрил (6.3.2) — метанол (6.3.3) с объемным отношением 9 к 1 в подходящем сосуде вместимостью 1 л и тщательно перемешивают.

6.3.9 Раствор гидроксида лития концентрацией 1 моль/л.

Растворяют 4,2 г моногидрата гидроксида лития (см. 6.3.4) в воде (см. 6.1). Количественно переносят раствор в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 мл (см. 7.2.2.1), доводят до метки водой (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

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

Переносят подходящий объем, например 50 мл, раствора фталевой кислоты (см. 6.3.8) в колбу с одной меткой вместимостью 1 л, добавляют приблизительно 900 мл воды (см. 6.1), доводят значение pH раствора до 4,9 раствором гидроксида лития (см. 6.3.9) и доводят до метки водой (см. 6.1).

6.3.11 Исходный боратно-глюконатный раствор для экстракции и элюирования.

Растворяют 17 г борной кислоты (см. 6.3.5), 4,8 г моногидрата гидроксида лития (см. 6.3.4), 8,8 мл раствора *D*-глюконовой кислоты (см. 6.3.6) и 62,5 мл глицерина (см. 6.3.7) в воде (6.1). Количественно переносят раствор в мерную колбу с одной меткой вместимостью 500 мл (см. 7.2.2.1), доводят до метки водой (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

6.3.12 Боратно-глюконатный раствор для экстракции и элюирования.

Переносят 15 мл исходного боратно-глюконатного раствора для экстракции и элюирования (см. 6.3.11) и 120 мл ацетонитрила (см. 6.3.2) в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1 л и доводят до метки водой (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

6.4 Стандартные растворы сульфат- и фосфат-ионов

6.4.1 Исходный стандартный раствор сульфат-ионов

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

6.4.2 Исходный стандартный раствор фосфат-ионов

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

6.4.3 Рабочий стандартный раствор, сульфат- и фосфат-ионов с массовой концентрацией сульфат- и фосфат-ионов 200 мг/л

Аккуратно пипеткой переносят соответствующий объем, например 4 мл, исходного стандартного раствора сульфат-ионов (см. 6.4.1) и соответствующий объем, например 4 мл, исходного стандартного раствора фосфат-ионов (см. 6.4.2) в мерную колбу с одной меткой вместимостью 20 мл[1)] (см. 7.2.2.1), доводят до метки водой (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Свежий раствор готовят каждый месяц.

7 Аппаратура

7.1 Оборудование для отбора проб

7.1.1 Пробоотборники, предназначенные для улавливания вдыхаемой фракции частиц в воздухе, соответствующие ЕН 13205.

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

Примечания

1 Обычно индивидуальные пробоотборники для улавливания вдыхаемой фракции твердых частиц в воздухе не обладают такой же селективностью к размеру частиц при их использовании для стационарного отбора проб.

2 Конструкцией некоторых пробоотборников для улавливания вдыхаемой фракции предусмотрен отбор вдыхаемой фракции твердых частиц на фильтр, при этом частицы вещества, осевшие на внутренней поверхности пробоотборника, не являются частью пробы. Конструкцией других пробоотборников для улавливания вдыхаемой фракции предусмотрено, что твердые частицы, проходящие через входное отверстие пробоотборника, соответствуют нормативу по вдыхаемой фракции, в этом случае осевшие на внутренней поверхности пробоотборника частицы образуют часть пробы. (В состав пробоотборников второго типа обычно включен внутренний кассетный фильтр или картриж, который можно легко вынуть из пробоотборника, чтобы облегчить извлечение собранного материала).

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

7.1.2 Фильтры подходящего диаметра для использования в пробоотборниках (см. 7.1.1), с эффективностью улавливания $\geq 99{,}5$ % для частиц с диффузионным диаметром 0,3 мкм (см. 2.2 ИСО 7708), изготовленные из материала, совместимого с методикой 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. Особенно важно, чтобы фильтр был изготовлен из материала, устойчивого к действию кислот. Также некоторые фильтры, например фильтры из стекловолокна, могут включать металлы, например барий, реагирующие с серной и/или фосфорной кислотами с образованием нерастворимых солей. Обычно для использования пригодны фильтры следующих типов:

- мембранные фильтры из поливинилхлорида (ПВХ), номинальной тонкостью фильтрации 5 мкм и меньше;
- мембранные фильтры из политетрафторэтилена (ПТФЭ), номинальной тонкостью фильтрации 5 мкм и меньше;
- фильтры из кварцевого волокна.

Сульфаты и фосфаты присутствуют повсеместно 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 значений для каждой партии используемых фильтров.

7.1.3 Побудители расхода, регулируемые и обеспечивающие поддержание выбранного расхода (см. 9.1.1.2) в пределах $\pm$ 5 % номинального значения в течение всего периода отбора проб (см. 9.1.2).

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

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

Побудитель расхода должен выполнять, как минимум, следующие функции:

- автоматический контроль, с помощью которого поддерживается постоянный расход в случае изменения противодавления;

- либо индикацию неисправностей, которая после завершения отбора проб, показывает, что поток воздуха уменьшался или прерывался во время отбора проб; или автоматическое выключение, останавливающее побудитель расхода, если поток уменьшался или прекращался; и

- приспособление для регулировки расхода так, чтобы его можно было бы проводить с помощью специального инструмента (например отвертки) или требующее специальных знаний (например программного обеспечения), чтобы предотвратить случайную переустановку расхода во время отбора проб.

Также рекомендуется использовать интегральный таймер.

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

В ЕН 1232 [2] и ЕН 12919 [9] установлены следующие требования к характеристикам насосов:

- пульсация расхода не должна превышать 10 %;

- расход, установленный в пределах номинального диапазона, должен оставаться в пределах ± 5 % первоначального значения при увеличении противодавления;

- в пределах диапазона температуры окружающего воздуха от 5 °С до 40 °С расход, измеренный в рабочих условиях, должен оставаться в пределах ± 5 % расхода при 20 °С;

- время непрерывной работы должно быть не менее 2 ч, рекомендуемое 8 ч;

- расход должен быть в пределах ± 5 % первоначального значения в течение всего времени непрерывной работы.

Если побудитель расхода используют при условиях, отличающихся от условий, установленных в ЕН 1232 [2] и/или ЕН 12919 [9], то необходимо обеспечить соответствие его характеристик приведенным требованиям. Например, при отрицательных температурах окружающего воздуха необходимо создавать такие условия, чтобы насос оставался теплым.

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

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

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

7.1.5 Вспомогательное оборудование

7.1.5.1 Гибкие шланги подходящего диаметра для обеспечения герметичного соединения побудителя расхода (см. 7.1.3) с пробоотборниками (см. 7.1.1).

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

7.1.5.3 Пинцет, изготовленный из ПТФЭ или с наконечниками из ПТФЭ, для установки и выемки фильтров из пробоотборников (см. 9.2.2, 9.5.3.2 и 10.1.2.2.1).

7.1.5.4 Контейнеры для транспортирования фильтров, используемые при необходимости (см. 9.5.1) для транспортирования проб в аналитическую лабораторию.

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

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

7.2 Лабораторное оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и, в частности, следующие средства. Предпочтительно использовать одноразовую пластиковую лабораторную посуду вместо стеклянной.

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

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

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

7.2.2.1 Мерные колбы с одной меткой вместимостью от 10 мл до 1 л, соответствующие требованиям ИСО 1042.

7.2.2.2 Пипетки с одной меткой, соответствующие требованиям ИСО 648.

7.2.3 Пластиковая лабораторная посуда.

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

7.2.3.2 Полиэтиленовые сосуды с завинчивающейся крышкой вместимостью 10 мл.

7.2.3.3 Лабораторные стаканы вместимостью 50 мл.

7.2.3.4 Градуированные пробирки для центрифуги вместимостью 15 мл с крышками.

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

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

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

7.2.3.8 Виалы для автоматического пробоотборника хроматографа вместимостью от 1,5 до 2 мл.

7.2.4 Плунжерные объемно-дозирующие устройства вместимостью от 50 мкл до 10 мл, соответствующие требованиям ИСО 8655-1 и испытанные в соответствии с ИСО 8655-6, в том числе автоматические пипетки, соответствующие требованиям ИСО 8655-2, в качестве заменителей пипеток с одной меткой, используемых для приготовления стандартных и градуировочных растворов и разбавления проб.

7.2.5 Ультразвуковая ванна, предпочтительно с таймером, пригодная для использования в методе ультразвуковой экстракции для извлечения серной или фосфорной кислот (см. 10.1.2.1.1).

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

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

7.2.6.2 Система получения элюента, подходящего для использования с выбранной разделительной колонкой (см. 7.2.6.5), в качестве альтернативы использованию вручную приготовленного элюента (см. например [10]).

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

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

7.2.6.5 Разделительная колонка

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

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

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

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

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

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

Примечание — УФ-Вид детектор может быть использован в ионной хроматографии с электронным подавлением вместо детектирования в УФ области спектра.

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

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

7.2.7 pH-метр.

8 Оценка воздействия, связанного с характером трудового процесса

8.1 Основные положения

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

8.2 Индивидуальный отбор проб

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

8.3 Стационарный отбор проб

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

8.4 Выбор условий и схема измерений

8.4.1 Общие положения

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

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

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

Предварительные определения изменений массовой концентрации во времени и/или пространстве проводят для получения информации о вероятном профиле массовой концентрации химических веществ. Эта информация может быть использована для идентификации мест и периодов с повышенным воздействием при измерениях, проводимых для сравнения с предельно допустимыми значениями. Может быть определено местоположение источников загрязняющих веществ и оценена эффективность вентиляции или других технических средств (см. EH 482 [6]).

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

8.4.3.1 Предварительные измерения усредненной по времени массовой концентрации могут проводиться для получения приблизительной информации об уровне воздействия, на основании которой делают вывод о существовании и серьезности проблемы. Их также можно использовать для определения того, является ли воздействие значительно ниже или значительно выше предельно допустимого значения (см. EH 482 [6]).

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

Примечание — Результаты предварительного измерения усредненной по времени массовой концентрации позволяют четко идентифицировать рабочие операции, во время которых происходит максимальное воздействие, такие измерения обычно называют «измерениями в наихудшем случае» (см. ЕН 689 [11], 5.2.3.2).

8.4.4 Измерения вблизи источника загрязняющих веществ

Измерения вблизи источника загрязняющих веществ проводят для получения информации относительно его местоположения и интенсивности. Совместно с другой информацией они могут способствовать исключению предполагаемого источника загрязняющих веществ, как вносящего существенный вклад в общее воздействие (см. ЕН 482 [6]).

8.4.5 Измерения для сравнения с предельно допустимыми значениями и периодические измерения

8.4.5.1 Измерения для сравнения с предельно допустимыми значениями

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

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

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

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

8.4.5.2 Периодические измерения

Периодические измерения выполняют для определения того, изменились ли условия воздействия после проведения измерений для сравнения с предельно допустимыми значениями, или для определения того, что меры контроля остаются эффективными (см. ЕН 482 [6]).

9 Отбор проб

9.1 Предварительное рассмотрение

9.1.1 Выбор и использование пробоотборников

9.1.1.1 Выбирают пробоотборники (7.1.1), предназначенные для улавливания соответствующей фракции частиц в воздухе, как описано в ИСО 7708, в соответствии с которым предельно допустимый уровень(вни) воздействия определяемых(ой) кислот(ы) соответствует(ют) фракции твердых частиц.

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

Если выбранные пробоотборники имеют внутренний кассетный фильтр или картридж, который должен быть промыт при подготовке пробы (см. 9.5.2.2 и 10.1.2.2.3), то он должен быть изготовлен из материала, не взаимодействующего с кислотами.

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

9.1.2 Продолжительность отбора проб

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

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

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

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

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

Примечание — Если минимальной продолжительности отбора проб недостаточно для отбора количества вещества, необходимого в соответствии с заданной целью измерений, то устанавливают более высокий расход через пробоотборник (см. 9.3.2.1).

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

9.1.3 Влияние температуры и давления

9.1.3.1 Влияние температуры и давления на измерение расхода

Выясняют по руководству по эксплуатации, зависит ли измеренное расходомером (см. 7.1.4) значение объемного расхода от температуры и давления. Если различие между температурой окружающей среды и атмосферным давлением во время градуировки расходомера и во время отбора проб достаточно большое и может привести к погрешности измерения расхода, превышающей ± 5 %, то необходимо введение поправки. Для этого измеряют и записывают температуру окружающей среды и атмосферное давление, при которых была проверена градуировка расходомера (см. 7.1.4), и измеряют и записывают температуру окружающей среды и атмосферное давление в начале и конце отбора проб (см. 9.4.1 и 9.4.2).

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

9.1.3.2 Представление результатов измерений

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

Примечание — Массовую концентрацию серной или фосфорной кислоты в воздухе обычно определяют при реальных условиях окружающей среды (температуре, давлении) в рабочей зоне.

9.1.4 Обращение с фильтрами для отбора проб

Для снижения риска повреждения или загрязнения с фильтрами (см. 7.1.2) работают только с помощью пинцета из ПТФЭ (см. 7.1.5.3) в чистом помещении с минимальным содержанием серной и фосфорной кислот в воздухе.

9.1.5 Мешающие вещества при отборе проб

9.1.5.1 Серную кислоту широко применяют в промышленности (например, при извлечении фосфатных и других руд, при обработке металлов, при нанесении гальванических покрытий, в реакциях сульфирования в качестве компонента нитрующей смеси, в качестве осушителя и в свинцовых батарейках). 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, пентаоксид фосфора или другие соединения фосфора (например, соли метафосфорной кислоты). Перед началом отбора проб рассматривают подходы к решению проблемы возможных мешающих веществ (см. 9.1.5.2 и 9.1.5.3).

9.1.5.2 Если результаты анализа необходимы для сравнения с предельно допустимым значением для серной и/или фосфорной кислоты и ожидается, что в исследуемом воздухе присутствуют соли серной или фосфорной кислоты, то в результаты вводят поправку на содержание свободной кислоты путем отбора и анализа пробы из источника выделения, например раствора из травильной ванны (см 12.6.2).

9.1.5.3 Если результаты анализа необходимы для сравнения с предельными значениями для фосфорной кислоты и пентаоксида фосфора, то необходимо учитывать, что различить эти два химических вещества невозможно. Поэтому, если в исследуемом воздухе (см. 12.6.3) 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 пентаоксиду фосфора.

9.1.5.4 Триоксид серы, диоксид серы 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) очищают перед использованием. Разбирают пробоотборники, выдерживают в растворе моющего средства, тщательно промывают водой (см. 6.1), вытирают впитывающей тканью и дают окончательно высохнуть перед сборкой. В качестве альтернативы используют лабораторную промывочную установку.

9.2.2 Установка фильтров в пробоотборники

В чистые пробоотборники (см. 9.2.1) вставляют подходящие мембранные фильтры или фильтры из кварцевого волокна (см. 7.1.2), маркируют каждый пробоотборник уникальным способом, чтобы его можно было идентифицировать, и герметично закрывают защитной крышкой или заглушкой для предотвращения загрязнения.

9.2.3 Установка объемного расхода

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

Соединяют каждый пробоотборник с установленным фильтром (см. 9.2.2) с побудителем расхода (см. 7.1.3), используя гибкий шланг (см. 7.1.5.1), и убеждаются в отсутствии утечек. С каждого пробоотборника снимают защитную крышку или вынимают пробку, включают побудитель расхода, присоединяют расходомер (см. 7.1.4) к входному(ым) отверстию(ям) пробоотборника и устанавливают требуемый объемный расход (см. 9.1.1.2). Выключают побудитель расхода и закрывают пробоотборник крышкой или пробкой для предотвращения попадания загрязняющих веществ при транспортировании к месту отбора проб.

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

9.2.4 Холостые пробы для условий применения

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

9.3 Место отбора проб

9.3.1 Индивидуальный отбор проб

9.3.1.1 Размещают пробоотборник в зоне дыхания работника, так близко к его рту и носу, насколько это практически осуществимо, например прикрепляют к воротнику. Побудитель расхода закрепляют на одежде работника таким образом, чтобы он не мешал его производственной деятельности, например с помощью поясничного ремня (см. 7.1.5.2), или помещают его в карман.

9.3.1.2 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

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

9.3.2.2 Если стационарный отбор проб проводят для оценки фонового содержания 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 Если все подготовлено к отбору проб, то с пробоотборника снимают защитную крышку или вынимают пробку и включают побудитель расхода. Регистрируют значения времени и объемного расхода в начале отбора проб. Если побудитель расхода оснащен интегральным таймером, то проверяют установку нуля. При необходимости (см. 9.1.3) измеряют температуру окружающей среды и атмосферное давление в начале отбора проб при помощи термометра (см. 7.1.5.5) и барометра (см. 7.1.5.6) и записывают полученные значения.

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

9.4.2 По окончании отбора проб (см. 9.1.2) регистрируют время и вычисляют продолжительность отбора проб. Проверяют показания индикатора неисправностей и/или интегрального таймера при его наличии и, если очевидно, что побудитель расхода не работал должным образом в течение всего периода отбора проб, пробу бракуют. Измеряют объемный расход по окончании отбора проб при помощи расходомера (см. 7.1.4) и записывают полученное значение. При необходимости (см. 9.1.3) измеряют температуру окружающей среды и атмосферное давление по окончании отбора проб при помощи термометра (см. 7.1.5.5) и барометра (см. 7.1.5.6) и записывают полученные значения.

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

9.5 Транспортирование проб

9.5.1 Пробоотборники, в которых происходит улавливание твердых частиц на фильтр

9.5.1.1 Из пробоотборников, в которых происходит улавливание твердых частиц на фильтр (см. примечание 2 к 7.1.1), кроме тех, в которых установлены фильтры из кварцевого волокна (см. 9.5.1.2), вынимают фильтр, помещают его в маркированный контейнер для транспортирования (см. 7.1.5.4) и закрывают крышкой. В качестве альтернативы транспортируют в лабораторию пробоотборники с отобранными пробами. Серная и фосфорная кислоты относятся к сильным кислотам. Проявляют особую осторожность для предотвращения контакта отобранной пробы со стенками контейнера для транспортирования.

9.5.1.2 При использовании фильтров из кварцевого волокна сразу после отбора проб их помещают с помощью чистого пинцета из ПТФЭ (см. 7.1.5.3) в сосуд из полипропилена с завинчивающейся крышкой (см. 7.2.3.2), аккуратно пипеткой добавляют в сосуд 4,0 мл раствора для экстракции (см. 10.1.1), закрывают пластиковой крышкой и осторожно взбалтывают.

Примечание — Имеется неофициальная информация (см. [24]) о том, что для получения количественного извлечения серной кислоты необходимо экстрагировать сульфаты с фильтров из кварцевого волокна сразу после отбора проб.

9.5.2 Пробоотборники с внутренним кассетным фильтром

9.5.2.1 При использовании пробоотборников с внутренним кассетным фильтром (см. примечание 2 к 7.1.1), кроме случаев применения фильтров из кварцевого волокна (см. 9.5.2.2), из каждого пробоотборника вынимают кассетный фильтр и закрывают его крышкой или зажимом для транспортирования.

9.5.2.2 При использовании фильтров из кварцевого волокна их помещают с помощью чистого пинцета из ПТФЭ (см. 7.1.5.3) в сосуд из полиэтилена с завинчивающейся крышкой (см. 7.2.3.2) сразу после отбора проб, омывают внутренние поверхности кассетного фильтра 4,0 мл раствора для экстракции (см. 10.1.1), смывы помещают в сосуд для пробы, закрывают его пластиковой крышкой и осторожно взбалтывают.

9.5.3 Пробоотборники одноразовые кассетного типа

9.5.3.1 Если пробы были отобраны в одноразовые пробоотборники кассетного типа, кроме случаев применения фильтров из кварцевого волокна (см. 9.5.3.2), то их транспортируют в лабораторию в этих пробоотборниках.

9.5.3.2 При использовании фильтров из кварцевого волокна сразу после отбора проб их помещают с помощью чистого пинцета из ПТФЭ (см. 7.1.5.3) в сосуд из полиэтилена с завинчивающейся крышкой (см. 7.2.3.2), омывают внутренние поверхности кассетного фильтра 4,0 мл раствора для экстракции (см. 10.1.1), смывы помещают в сосуд для пробы, закрывают его пластиковой крышкой и осторожно взбалтывают.

Примечание — Имеется неофициальная информация (см. [24]) о том, что для получения количественного извлечения серной кислоты необходимо экстрагировать сульфаты с фильтров из кварцевого волокна сразу после отбора проб.

Экстракцию проб можно проводить в пробоотборниках, 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 возду-

ха, входное и выходное отверстия для воздуха закрывают защитными заглушками, а пробоотборник транспортируют в лабораторию в вертикальном положении.

9.5.4 Транспортирование проб в лабораторию

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

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

10 Анализ

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

10.1 Приготовление анализируемых и градуировочных растворов

10.1.1 Выбор раствора для экстракции

Определяют, что использовать в качестве растворителя: воду (см. 6.1) или элюент (см. 6.2.4, 6.3.10 или 6.3.12 в зависимости от методики анализа и типа используемой разделительной колонки) для приготовления анализируемых растворов для определения серной или фосфорной кислоты.

10.1.2 Приготовление анализируемых растворов проб, собранных на фильтр

10.1.2.1 Фильтры из кварцевого волокна

10.1.2.1.1 Вращают каждый полиэтиленовый сосуд с завинчивающейся крышкой (см. 9.5.3.2) или кассету с пробой для перемешивания содержимого, следя за тем, чтобы при этом фильтр оставался полностью погруженным в жидкость. Помещают сосуды или кассеты с пробой в ультразвуковую ванну (см. 7.2.5) на 15 мин, затем и оставляют с погруженными фильтрами на 1 ч при комнатной температуре, периодически вращая и встряхивая.

Если экстракцию осуществляют в одноразовом пробоотборнике кассетного типа (см. 9.5.3.2), то удаляют защитную заглушку из входного отверстия пробоотборника и во время обработки в ультразвуковой ванне пробоотборник удерживают в вертикальном положении для предотвращения выплескивания и загрязнения раствора пробы.

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

10.1.2.2 Фильтры из ПВХ и ПТФЭ

10.1.2.2.1 Открывают контейнеры для транспортирования фильтров, кассетные фильтры для пробоотборников или пробоотборники (см. 9.5) и переносят каждый фильтр в отдельный маркированный лабораторный стакан вместимостью 50 мл (см. 7.2.3.3), используя чистый пинцет из ПТФЭ (см. 7.1.5.3), следя за тем, чтобы сторона фильтра с отобранной пробой была обращена вверх. Аналогичным образом обращаются с холостыми фильтрами (см. 9.2.4).

Экстракцию проб можно проводить в одноразовых пробоотборниках 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 (см. 10.1.2.2.2) добавляют в пробоотборник через входное отверстие для воздуха, а пробоотборники удерживают в вертикальном положении во время обработки их в ультразвуковой ванне (см. 10.1.2.2.3) для предотвращения выплескивания и загрязнения раствора пробы.

10.1.2.2.2 Аккуратно пипеткой добавляют 4 мл раствора для экстракции (см. 10.1.1) 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 добавляют 0,1 мл этанола.

10.1.2.2.3 Осторожно вращают стаканы для перемешивания их содержимого, следя за тем, чтобы фильтры оставались полностью погруженными в жидкость. Обрабатывают стаканы в ультразвуковой ванне (см. 7.2.5) в течение 15 мин, а затем оставляют с погруженными фильтрами на 1 ч при комнатной температуре, периодически вращая и встряхивая.

10.1.2.2.4 Фильтруют каждый раствор пробы (см. 10.1.2.2.3) через мембранный фильтр (см. 7.2.3.6), например с использованием одноразового шприца (см. 7.2.3.7), помещая каждый фильтрат в отдельную маркированную виалу для автоматического пробоотборника хроматографа (см. 7.2.3.8).

10.1.3 Приготовление градуировочных растворов

Приготовляют, как минимум, пять градуировочных растворов со значениями массовой концентрации сульфат- и фосфат-ионов, распределенными в диапазоне от 2 до 20 мг/л. Аккуратно пипеткой переносят соответствующий объем рабочего стандартного раствора сульфат- и фосфат-ионов (см. 6.4.3) в отдельные маркированные мерные колбы с одной меткой (см. 7.2.2.1), доводят до метки водой (см. 6.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Свежие градуировочные растворы готовят ежедневно.

10.2 Хроматографический анализ

10.2.1 Настройка прибора

10.2.1.1 Настраивают ионный хроматограф в соответствии с инструкциями изготовителя.

10.2.1.2 Устанавливают соответствующий объем петли для ввода пробы, например 50 мкл.

10.2.1.3 Настраивают детектор для измерения в соответствующем диапазоне.

10.2.1.4 Подбирают расход элюента (см. 6.2.4, 6.2.5, 6.3.10 и 6.3.12), подходящий для используемой колонки, например 1,5 мл/мин.

10.2.1.5 Подбирают соответствующий расход регенерирующего раствора.

10.2.2 Проведение анализа

10.2.2.1 Вводят градуировочные растворы (см. 10.1.3) в ионный хроматограф в порядке увеличения их массовой концентрации и определяют площади пиков серной или фосфорной кислоты для каждого градуировочного раствора, зарегистрированные с помощью детектора по электропроводности.

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

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

10.2.2.3 Вводят растворы холостых лабораторных проб (см. 10.4.1), холостые растворы и анализируемые растворы проб (см. 10.1.2) в ионный хроматограф и регистрируют с помощью детектора по электропроводности хроматограммы каждого раствора. Для определения массовой концентрации серной или фосфорной кислоты, в миллиграммах на литр, используют сохраненную в памяти прибора градуировочную функцию (см. 10.2.2.2).

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

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

10.2.2.6 Если обнаружено, что массовая концентрация сульфат- или фосфат-ионов превышает 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. 10.1.1), чтобы разбавленные анализируемые растворы и градуировочные растворы совпадали по матрице, и записывают коэффициент разбавления $f_{dilution}$.

Примечание — 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

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

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

10.3.1.2 Приготовляют анализируемый раствор с содержанием сульфат- и фосфат-ионов, близким к инструментальным пределам их обнаружения, разбавляя рабочий стандартный раствор (см. 6.4.3) в соответствии с требуемым коэффициентом разбавления.

10.3.1.3 Проводят не менее десяти измерений анализируемого раствора (см. 10.3.1.2) 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 метода

10.3.2.1 Оценивают предел обнаружения метода и предел количественного определения в условиях проведения анализа в соответствии с процедурой, установленной в 10.3.2.2 и 10.3.2.3 (основанной на подходе, описанном в [15]), и повторяют действия при значительном изменении условий проведения анализа.

10.3.2.2 Приготовляют не менее десяти фильтров (см. 7.1.2) с сульфат- и фосфат-ионами в количестве, близком к ожидаемому пределу обнаружения метода, например 1,5 мкг сульфат- или фосфат-ионов, путем нанесения на каждый фильтр 0,1 мл раствора, приготовленного путем разбавления рабочего стандартного раствора (см. 6.4.3) с соответствующим коэффициентом разбавления.

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

Примечание — В качестве альтернативы может быть использована процедура оценки предела обнаружения прибора, заключающаяся в анализе проб, полученных на основе фильтров с введенным аналитом, с содержанием аналита, находящимся в области предполагаемого значения предела обнаружения (см. [15]).

10.4 Контроль качества

10.4.1 Холостые реактивы и холостые лабораторные пробы

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

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

10.4.2 Растворы для контроля качества

10.4.2.1 Для оценки точности метода для серии проб, выраженной через отношение извлеченного количества 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.) Приготовляют и анализируют растворы для контроля качества, как минимум, по одному для партии фильтров и реактивов или, как минимум, по одному на каждые 20 проб.

10.4.2.2 Контролируют выполнение метода путем построения контрольных карт для извлечений, в процентах, и для относительных разностей между пробами с введенными аналитами и пробами с удвоенным количеством введенного аналита, в процентах. Если результаты контроля качества указывают на

то, что характеристики метода выходят за контрольные пределы, то исследуют возможные причины этого, выполняют соответствующие корректирующие действия и, при необходимости, повторяют анализ. Общее руководство по применению контрольных карт см. ASTM E 882 [17].

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. Аттестованные стандартные образцы могут быть приобретены в Комиссии Европейского союза или в других организациях.

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 соответствующих Программах внешней оценки качества или проверках квалификации, если такие Программы существуют и лаборатории имеют возможность присоединиться к ним.

Примечание — Подробную информацию о существующих программах проверки квалификации можно найти, например, в базе данных Европейской Информационной Системы по программам проверки квалификации (EPTIS, на официальном сайте gost.e-ecolog.ru и запросить в национальном органе по аккредитации лабораторий.

10.5 Неопределенность измерения

Рекомендуется, чтобы лаборатории оценивали и представляли неопределенность своих измерений в соответствии с ISO Guide 98:1995 [4]. Первым этапом должно быть построение диаграммы причинно-следственной связи [19] для идентификации отдельных источников случайной и систематической погрешностей метода. Затем эти составляющие оценивают и/или определяют экспериментальным путем и включают в бюджет неопределенности. На конечном этапе суммарную неопределенность умножают на соответствующий коэффициент охвата и получают расширенную неопределенность. Рекомендуется использовать коэффициент охвата, равный двум, что соответствует уровню доверительной вероятности вычисленного значения приблизительно 95 %.

Примечания

1 Примеры применения анализа причинно-следственной связи для аналитических методов приведены в [19] и [20].

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

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

11 Представление результатов измерений

Массовую концентрацию серной или фосфорной кислоты в воздухе при атмосферных условиях ρ_{acid}, в миллиграммах на кубический метр, вычисляют по формуле

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

где $\rho_{anion,\,0}$ — средняя массовая концентрация сульфат- или фосфат-ионов в анализируемых холостых пробах для условий применения, мг/л;

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

V — объем пробы воздуха, л;

V_0 — объем растворов холостых проб для условий применения, мл;

V_1 — объем анализируемого раствора пробы, л;

$f_{dilution}$ — 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 метода

12.1 Отбор и стабильность пробы

При лабораторном испытании с использованием искусственной атмосферы кислотного тумана серной кислоты была получена эффективность отбора проб > 95 % при массовой концентрации серной кислоты от 0,5 до 10 мг/м^3 и использовании фильтров из ПТФЭ с номинальной тонкостью фильтрации 0,45 мкм (см. [21]); а спустя четыре недели после отбора пробы аналитическое извлечение для серной или фосфорной кислоты составило > 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. [23]).

12.2 Пределы количественного определения метода

Предел количественного определения метода для фосфат- и сульфат-ионов, оцененный по 10.3.2, составляет 1 мг/л. Для раствора пробы объемом 4 мл и пробы воздуха объемом 420 л это эквивалентно массовой концентрации серной или фосфорной кислоты 0,01 мг/м^3.

12.3 Верхний предел диапазона измерений

Верхний предел диапазона измерений определяется максимально допустимой загрузкой фильтра для отбора проб. Было показано (см. [23]), что проскок не происходит при загрузке фильтров из кварцевого волокна вплоть до 1 мг.

Примечание — Имеется неофициальная информация о том, что для некоторых типов фильтров проскок фосфорной и серной кислот может иметь место при высокой загрузке пробой.

12.4 Смещение и прецизионность

12.4.1 Смещение для аналитической процедуры

Лабораторные эксперименты показали, что аналитический метод не имеет значительного смещения. Среднее аналитическое извлечение, определенное по результатам анализа фильтров с введенными аналитами для фосфорной и серной кислот, составило от 97 % до 100 % (см. [23]).

12.4.2 Прецизионность для аналитической процедуры

Составляющая коэффициента вариации метода, обусловленная аналитической изменчивостью $CV_{analysis}$, определенная по результатам анализа фильтров с введенными аналитами, составила (см. [23]) от 0,7 % до 3,2 % для фосфорной кислоты и от 0,5 % до 2,6 % — для серной кислоты.

12.5 Неопределенность метода отбора и анализа проб

Оцененная расширенная неопределенность метода при коэффициенте охвата, равного двум, составила для фосфорной и серной кислот < 23 %.

12.6 Влияющие величины

12.6.1 Повсеместное присутствие сульфатов и фосфатов приводит к их высоким значениям при анализе реактивов и оборудования, используемых в методике (химические реактивы, стеклянная посуда). Поэтому холостые значения всех реактивов и оборудования должны тщательно проверяться.

12.6.2 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. 9.1.5.1). В рабочих зонах, где невозможно определить разницу между аэрозолями серной или фосфорной кислот и аэрозолями, содержащими сульфаты и фосфаты, необходимо параллельно с пробами воздуха (см. 9.1.5.2) отбирать пробу из источника выделения (например, раствора в гальванической ванне). Следует определять (см. [22]) 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,

ρ_{anion} — массовая концентрация сульфатов или фосфатов в пробе, отобранной от источника выделения (вычисленная как серная или фосфорная кислота), определенная методом ионной хроматографии.

Результаты измерений массовой концентрации серной кислоты или фосфорной кислоты в пробе воздуха затем пересчитывают с использованием вычисленного поправочного коэффициента. Скоррек-

тированное значение массовой концентрации $\rho_{acid,\ corr}$, в миллиграммах на кубический метр, серной или фосфорной кислоты в пробе воздуха вычисляют по формуле

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

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

12.6.3 Пентаоксид фосфора (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

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

a) заявление о конфиденциальности полученной информации, при необходимости;

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

c) ссылку на настоящий стандарт;

d) марку, тип и диаметр используемого фильтра;

e) марку и тип используемого пробоотборника;

f) марку и тип используемого побудителя расхода 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 окружающей среды, при которых проверяли градуировку расходомера, при необходимости (см. 9.1.3);

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

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

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

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

l) инициалы и фамилию проводившего отбор проб;

m) усредненное по времени значение массовой концентрации серной или фосфорной кислоты в пробе воздуха при температуре окружающей среды и атмосферном давлении или приведенное к стандартным условиям, в миллиграммах на кубический метр;

n) аналитические величины, используемые для вычисления результата измерения, включая массовую концентрацию сульфатов и фосфатов 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 метода, пределы количественного определения в рабочих условиях; неопределенность измерений в соответствии с ISO Guide:1995 [4]; и данные по контролю качества результатов измерений, по запросу заказчика;

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

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

s) дату проведения анализа;

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

13.2 Отчет лаборатории

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

Приложение А
(справочное)

Поправка на температуру и давление

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

А.1.1 Для измерения объемного расхода рекомендуется использовать пузырьковые расходомеры, поскольку их показания не зависят от температуры и давления. При использовании расходомеров другого типа может потребоваться введение поправки в измеренное значение объемного расхода, если температура и давление во время измерения отличны от температуры и давления, при которых проводилась проверка градуировки расходомера.

А.1.2 Типичный случай, когда необходимо введение поправки на давление и температуру — измерение объемного расхода с помощью расходомера, постоянного перепада давления с переменной площадью сечения. В этом случае скорректированное значение объема пробы V_{corr}, л, вычисляют по формуле

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

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

Теоретический расчет показывает, что 5 % 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 изготовителя.

А.2 Приведение массовой концентрации серной и фосфорной кислот в воздухе к стандартным условиям

При необходимости (см. 9.1.3.2) приводят результаты измерения массовой концентрации 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

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

где ρ_{acid} — массовая концентрация серной или фосфорной 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 ссылочным национальным стандартам Российской Федерации

Таблица ДА.1

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

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

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

Библиография

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

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

[3] — 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

[4] ISO Guide 98:1995 — Guide to the expression of uncertainty in measurement. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML

[5] ISO Guide 99:1996 — International vocabulary of basic and general terms in metrology. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML

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

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

[8] — 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

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

[10] — Dionex, Dionex reference library, manuals, technical documents, applications, product literature, CD-ROM, Dionex corporation (updated regularly). See: gost.e-ecolog.ru (Available 2007—09-13)

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

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

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

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

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

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

[17] ASTM E 882 — *Standard guide for accountability and quality control in the chemical analysis laboratory*

[18] ISO 9004-4:1993 — *Quality management and quality system elements — Part 4: Guidelines for quality improvement* (9004-4:1993, Административное управление качеством и элементы системы качества. Часть 4. Руководящие указания по улучшению качества)

[19] — Ellison, S.L.R., Barwick, V.J. Estimating measurement uncertainty: Reconciliation using a cause and effect approach. *Accredit. Qual. Assur.* 1998, **3**, pp. 101—5

[20] — Ellison, S.L.R., Barwick, V.J. Using validation data for ISO measurement uncertainty investigation: Part 1 — Principles of an approach using cause and effect analysis, *Analyst* 1998, **123**, pp. 1387—92

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

[22] — 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

[23] — Deutsche Forschungsgemeinschaft. Inorganic acid mists. In: Kettrup, A., Greim, H., editors. *Analyses of haza-rdous substances in air,* Volume 6, pp. 67—78. Wiley-VCH, 2002

[24] — Berufsgenossenschaftliches Institut Für Arbeitsschutz (BGIA), internal document SOP IC 004 ac_part

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.30 Т58

Ключевые слова: воздух, зона рабочая, сульфат-ионы, фосфат-ионы, серная кислота, фосфорная кислота, отбор проб, анализ, ионная хроматография, анализируемые растворы

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

Сдано в набор 20.06.2012. Подписано в печать 12.07.2012. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,80. Тираж 116 экз. Зак. 623.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru