Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций дигидросульфида (сероводород) в воздухе рабочей зоны по реакции с парафенилендиамином соляно-кислым методом фотометрии

Методические указания
МУК 4.1.2474—09

Издание официальное

Москва • 2009

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций дигидросульфида (сероводород) в воздухе рабочей зоны по реакции с парафенилендиамином соляно-кислым методом фотометрии

Методические указания
МУК 4.1.2474—09

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** массовых концентраций дигидросульфида (сероводород) в воздухе рабочей зоны по реакции с парафенилендиамином *соляно-кислым методом фотометрии:* Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.—20 с.

1. Разработаны: НИЦ «Экос» ЗАО «Алгама» (В. А. Смирнов) и ЦНИЛ филиала «ВГСЧ Урала» ФГУП «СПО «Металлургбезопасность» (С. М. Росляков – начальник ЦНИЛ, С. А. Каграманян – главный метролог ЦНИЛ, Л. С. Цизман – районный инженер филиала «ВГСЧ Урала»).

2. Подготовлены: ГУ НИИ МТ РАМН (Л. Г. Макеева, Г. В. Муравьёва).

3. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-гигиеническому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 25 декабря 2009 г. № 3).

4. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 2 февраля 2009 г.

5. Вводятся в действие с 29 апреля 2009 г.

6. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 *Печ. л. 1,25*

Тираж 200 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
2 февраля 2009 г.
Дата введения: 29 апреля 2009 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций дигидросульфида (сероводород) в воздухе рабочей зоны по реакции с парафенилендиамином соляно-кислым методом фотометрии

Методические указания МУК 4.1.2474—09

1. Общие положения и область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воздуха рабочей зоны для определения в нём сероводорода методом фотометрии в диапазоне массовых концентраций от 5,0 до 65,0 мг/м^3.

Погрешности измерений соответствуют характеристикам, приведенным в табл. 1.

Методические указания разработаны и подготовлены в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.016—79 «Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ» (с изм. 1), ГОСТ 12.1.005—88 (с изм. 1) «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны», ГОСТ Р 8.563—96 «ГСИ. Методики выполнения измерений» (с изм. 1 и 2) и ГОСТ Р ИСО 5725—2002 (части 1—6) «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

Методические указания по измерению массовых концентраций сероводорода в воздухе рабочей зоны методом фотометрии предназначены для лабораторий «ФГУЗ ЦГ и Э», санитарных лабораторий промышленных предприятий при осуществлении контроля за содержанием се-

роводорода в воздухе рабочей зоны, а также научно-исследовательских институтов и других заинтересованных министерств и ведомств.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула:



2.2. Эмпирическая формула: H_2S.

2.3. Молекулярная масса: 34,08.

2.4. Регистрационный номер CAS: 7783-06-4.

2.5. Физико-химические свойства

Сероводород – бесцветный газ с характерным запахом. Тяжелее воздуха – плотность 1,1906 г/см^3, легко сжижается в бесцветную жидкость. Температура плавления минус 85,7 °С, температура кипения минус 60,8 °С. Растворимость в воде – 291 см^3 в 100 г воды. Сильный восстановитель. На воздухе медленно окисляется до свободной серы. Взрывоопасные концентрации в смеси с воздухом 4,3—46,0 %.

Агрегатное состояние в воздухе – пары.

2.6. Токсикологическая характеристика

Сероводород – сильный нервный яд. Раздражает слизистые дыхательных путей и глаз. В результате окисления сероводорода в тканях возможно образование перекисных соединений.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) сероводорода в воздухе рабочей зоны 10,0 мг/м^3.

Сероводород относится к веществам третьего класса опасности.

3. Метрологические характеристики методики выполнения измерений

Настоящая методика определения сероводорода обеспечивает получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, значения которых не превышают представленных в табл. 1 (при $P = 0,95$).

Таблица 1

Метрологические характеристики методики выполнения измерений

Диапазон измерений массовых концентраций сероводорода, мг/м^3	Доверительные границы относительной погрешности ±δ, % отн.	Предел повторяемости r_δ, % отн.	Предел воспроизводимости R_δ, % отн.
От 5,0 до 65,0 вкл.	24	6	20

4. Метод измерений

Содержание сероводорода в воздухе рабочей зоны определяют фотометрическим методом путём измерения оптической плотности органического красителя – тионина, образующегося при взаимодействии сероводорода с парафенилендиамином солянокислым (далее парафенилендиамин) в присутствии хлорного железа. Раствор имеет фиолетовый цвет.

Измерение проводят на фотоэлектроколориметре при длине волны 670 нм, используя красный светофильтр.

Отбор проб проводят с концентрированием сероводорода в поглотительные приборы Зайцева, заполненные поглотительным раствором.

Нижний предел измерения содержания сероводорода в анализируемом объеме пробы – 1 мкг.

Нижний предел измерения массовой концентрации сероводорода в воздухе – 5,0 мг/м^3 (при отборе 1 дм^3 воздуха).

Методика специфична. Диоксид серы и оксиды азота влияния на результаты измерений не оказывают.

5. Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

5.1. Средства измерений

Колориметр фотоэлектрический типа КФК-3	ТУ 3-3.1766—82, Госреестр № 11598-02
Весы лабораторные высокого (II) класса точности с пределом взвешивания 200 г	ГОСТ 24104—2001, Госреестр № 19874-02
Гири, набор (1—100) г	ГОСТ 7328—2001
Термометр с ценой деления 1 °С	ГОСТ 27544—87, Госреестр № 251-90
Барометр-анероид	ГОСТ 6359—75, Госреестр № 5738-76
Психрометр аспирационный МВ-4М	ТУ 25.1607.054—85, Госреестр № 10069-01
Бюретки 2-25-0,1; 2-50-0,1	ГОСТ 29251—91
Манометр показывающий с верхним пределом измерения 25 МПа, класс точности 2,5	ГОСТ 2405—88
Прибор для отбора проб воздуха типа ПА-40М-1	ГОСТ Р 51945—2002; ТУ 4215-008-39906142, Госреестр № 21456-06

Ротаметр (реометр)	ГОСТ 13045—81 (ГОСТ 9932—75) Госреестр № 28557-05
Колбы мерные 2-100-2; 2-250-2; 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Цилиндры 2-250; 1-50; 1-100; 1-500	ГОСТ 1770—74
Пипетки 1-1-1-0,5; 1-2-2-1; 1-2-2-2; 1-2-2-5; 2-2-2-10; 2-2-2-20	ГОСТ 29227—91

5.2. Вспомогательное оборудование

Зажим медицинский	МРТУ 42964—64
Трубка резиновая медицинская	ГОСТ 3399—76
Заглушки стеклянные	ГОСТ 25336—82
Пробирки колориметрические	ГОСТ 1770—74
Колбы конические Кн-1-100,200-14/23ТС	ГОСТ 25336—82
Плитка электрическая с закрытой спиралью	ГОСТ 14919—83
Поглотительные приборы Зайцева	ТУ 25-11-1081—75

5.3. Реактивы и материалы

Парафенилендиамин соляно-кислый	ТУ 6-09-4115—75
Изобутиловый спирт	ГОСТ 6016—77
Кислота серная, хч, удельный вес 1,835 г/см^3	ГОСТ 4204—77
Натрия сульфид, чда	ГОСТ 596—89
Йод, чда	ГОСТ 4159—79
Железо хлорное, ч	ГОСТ 4147—74
Калий йодистый	ГОСТ 4232—74
Стандарт-титр йода	ТУ 6-09-2540—87
Стандарт-титр тиосульфата натрия	ТУ 6-09-2540—87
Стандарт-титр бихромата калия (двухромовокислый калий)	ТУ 6-09-2540—87
Салициловая кислота (О-Оксибензойная), ч	ТУ 6-09-08-940
Натрия гидрооксид, хч	ГОСТ 4328—77
Трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), ч	ГОСТ 10652—73
Кислота соляная, чда, удельный вес 1,19 г/см^3	ГОСТ 3118—77
Крахмал, ч	ГОСТ 10163—76
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72

Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования, реактивов и материалов с техническими и метрологическими характеристиками и квалификаций не хуже приведенных в разделе 5.

6. Требования безопасности

При выполнении измерений необходимо соблюдать:

6.1. Требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.1.005.

6.2. Меры противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009 при работе с горючими и вредными веществами;

6.3. Требования электробезопасности при работе с электроустановками и фотоэлектроколориметром по ГОСТ 12.1.019 и инструкциями по эксплуатации приборов;

6.4. Требования, изложенные в эксплуатационной документации на средства измерений и вспомогательное оборудование.

6.5. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать ПДК, установленных ГН 2.2.5.1313—03.

6.6. Работающие должны быть обучены правилам безопасности труда согласно ГОСТ 12.0.004.

6.7. Работы, связанные с измерением содержания сероводорода, следует проводить в соответствии с требованиями безопасной работы в химической лаборатории и инструкцией по технике безопасности для работников химической лаборатории предприятия.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля при проведении процедуры контроля погрешности анализа и имеющие стаж и опыт работы в химической лаборатории не менее 1 года.

8. Условия измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающего воздуха, °С	20 ± 5;
атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)	84,0—106,7 (630—800);
относительная влажность воздуха, %, не более	80;
напряжение питания, В	220^{+22}_{-33};
частота, Гц	50 ± 1.

9. Подготовка к выполнению измерений

9.1. Подготовка посуды

Стеклянную посуду ополаскивают ацетоном для удаления органических примесей, несколько раз промывают водопроводной водой, заливают хромовой смесью и выдерживают 1 ч. После этого посуду извлекают из хромовой смеси, ополаскивают несколько раз водопроводной, а затем дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу. Чистую посуду для анализа хранят в закрытом виде.

9.2. Приготовление растворов

9.2.1. Исходный стандартный раствор.

Для приготовления исходного стандартного раствора сульфида натрия с содержанием сероводорода приблизительно 1 мг/см^3 берут (3,5—4,0) г сульфида натрия. Навеску растворяют в мерной колбе вместимостью 0,5 дм^3 раствором Трилона Б с массовой долей 0,01 %.

Содержание сероводорода в приготовленном растворе определяют йодометрическим методом, для этого в колбу с притертой пробкой объемом 100 см^3 вводят 30 см^3 0,01 н раствора йода, 2 см^3 приготовленного раствора сульфида натрия. Оттитровывают 0,01 н раствором тиосульфата натрия до соломенного цвета, прибавляют (5—6) капель 0,4 % раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. Титрование проводят не менее 3 раз, и за результат измерения берут среднее арифметическое значение. Расчет содержания сероводорода в исходном стандартном растворе производят по формуле:

$$C_1 = \frac{(a \cdot K_{J2} - b \cdot K_{TC}) \cdot 0{,}17}{V_0}, \text{ где} \qquad (1)$$

C_1 – массовая концентрация сероводорода в растворе, мг/см^3;

a – объем 0,01 н раствора йода, взятый для определения содержания сероводорода, см^3;

b – объём 0,01 н раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование йода, см^3;

K_{J2} – коэффициент поправки йода;

K_{TC} – коэффициент поправки тиосульфата натрия;

V_0 – объем раствора сульфида натрия, см^3;

0,17 – коэффициент пересчета на сероводород (1 см^3 0,01 н раствора йода соответствует 0,17 мг сероводорода).

Раствор устойчив в течение 15 суток.

9.2.2. Рабочий стандартный раствор.

Рабочий стандартный раствор сероводорода с массовой концентрацией 10 мкг/см^3 готовят разбавлением X см^3 основного стандартного раствора поглотительным раствором в колбе вместимостью 100 см^3. Величину X вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1}, \text{ где} \qquad (2)$$

C_2 – массовая концентрация рабочего стандартного раствора, мкг/см^3;

V_2 – объем колбы с рабочим стандартным раствором, см^3;

C_1 – массовая концентрация исходного стандартного раствора, мкг/см^3.

9.2.3. Крахмал 0,4 % раствор.

Для приготовления раствора крахмала, 2 г крахмала смачивают дистиллированной водой (20—30) см^3 и тщательно перемешивают. Полученную массу вливают в 500 см^3 кипящей воды при непрерывном помешивании и кипятят 2 мин. После охлаждения добавляют 0,5 г салициловой кислоты и взбалтывают до растворения. Приготовленный раствор отстаивают 3—4 ч и сливают в склянку с притертой пробкой.

9.2.4. Тиосульфат натрия 0,1 Н раствор.

0,1 Н раствор тиосульфата натрия готовят из стандарт-титра (в соответствии с паспортом на стандарт-титр) или навески (25 г тиосульфата натрия растворяют в 400 см^3 дистиллированной воды, прибавляют 10 см^3 изобутилового спирта, тщательно перемешивают, доводят дистиллированной водой объём до 1 дм^3). Раствор готов к применению через 10—14 суток. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Поправочный коэффициент 0,1 Н раствора тиосульфата натрия в этом случае устанавливают по 0,1 Н раствору двухромовокислого калия. В колбу вместимостью 250 см^3 вводят 10 см^3 0,1 Н раствора двухромовокислого калия, приливают 20 см^3 25 % серной кислоты и 20 см^3 10 % раствора йодистого калия (10 г йодистого калия растворяют в 90 см^3 воды). Колбу закрывают и оставляют на (10—15) мин, затем приливают 100 см^3 воды и титруют выделившийся йод тиосульфатом натрия. Когда жидкость в колбе посветлеет до слабо-желтого цвета, прибавляют 1 см^3 крахмала и титруют до обесцвечивания. Проводят не менее трех определений. Затраченный на титрование объем раствора тиосульфата натрия эквивалентен взятому количеству двухромовокислого калия. Коэффициент поправки тиосульфата натрия рассчитывается по формуле:

$$K_{тс} = \frac{b_{тс} \cdot K_{хр}}{b_{хр}}, \text{ где} \qquad (3)$$

$K_{тс}$ и $b_{тс}$ – коэффициент поправки и объем тиосульфата, см^3 (соответственно);

$K_{хр}$ и $b_{хр}$ – коэффициент поправки и объем двухромовокислого калия, см^3 (соответственно).

9.2.5 Тиосульфат натрия 0,01 Н раствор.

0,01 Н раствор тиосульфата натрия готовят путём 10-кратного разбавления 0,1 Н раствора тиосульфата натрия в день применения.

Коэффициент поправки 0,01 Н раствора соответствует коэффициенту поправки 0,1 Н раствора тиосульфата натрия с учётом разбавления его в мерной посуде.

9.2.6. Двухромовокислый калий 0,1 Н раствор.

0,1 Н раствор двухромового калия готовят из стандарт-титра. Раствор хранится в течение 1 месяца.

9.2.7. Двухромовокислый калий 0,01 Н раствор.

0,01 Н раствор двухромовокислого калия готовят путем 10-кратного разбавления 0,1 Н раствора двухромовокислого калия. Раствор применяют свежеприготовленным.

9.2.8. Йод 0,1 Н раствор.

0,1 Н раствор йода готовят из стандарт-титра (согласно указаниям паспорта на стандарт-титр) или навески (12,70 г йода растворяют в растворе йодистого калия (40 г йодистого калия растворяют в 60 см^3 дистиллированной воды), тщательно перемешивают до полного растворения йода. Затем объем раствора доводят дистиллированной водой до 1 дм^3). Раствор сохраняют в склянке из темного стекла с пришлифованной пробкой.

Коэффициент поправки 0,1 Н раствора йода устанавливают по 0,1 Н раствору тиосульфата натрия 1 раз в 10 дней. В колбу вместимостью 250 см^3 вносят 30 см^3 0,1 Н раствора йода, прибавляют 25 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 25 % раствора серной кислоты и титруют 0,1 Н раствором тиосульфата натрия. Когда жидкость в колбе посветлеет до слабо-жёлтого цвета, прибавляют 1 см^3 крахмала и титруют до обесцвечивания. Коэффициент поправки рассчитывается по формуле:

$$K_{J2} = \frac{a_{J2} \cdot K_{Tc}}{a_{Tc}}, \text{ где} \qquad (4)$$

K_{J2} и a_{J2} – коэффициент поправки и объем раствор йода, см^3 (соответственно);

K_{mc} и a_{mc} – коэффициент поправки и объем тиосульфата, см^3 (соответственно).

9.2.9. Йод 0,01 Н раствор.

0,01 Н раствор йода готовят 10-кратным разбавлением 0,1 Н раствора йода в день применения.

0,01 Н раствору йода приписывается коэффициент поправки соответствующий 0,1 Н раствору с учётом разбавления в мерной посуде 0,1 Н раствора йода.

9.2.10. Поглотительный раствор.

Поглотительный раствор готовят из кристаллического гидроксида натрия в мерной колбе вместимостью 1,0 дм^3. (2,0000 ± 0,0001) г гидроксида натрия помещают в колбу, доводят до метки 0,01 % раствором Трилона Б.

9.2.11. Хлорное железо 5 % раствор.

5 % раствор хлорного железа готовят растворением 5 г хлорного железа в 95 см^3 раствора соляной кислоты с объемной долей 10 %.

9.2.12. Раствор парафенилендиамина.

Раствор парафенилендиамина готовят следующим образом: 0,2 г соляно-кислого парафенилендиамина растворяют в 10 см^3 концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см^3), добавляют 25 см^3 дистиллированной воды и 18,5 см^3 1н раствора серной кислоты.

9.2.13. Трилон Б 0,01 % раствор.

0,01 % раствор Трилона Б готовят путем растворения 0,010 г вещества в 100 см^3 дистиллированной воды, в колбе вместимостью 100 см^3.

9.2.14. Серная кислота 1 Н раствор

1 Н раствор серной кислоты готовят путём осторожного добавления 28,5 см^3 концентрированной серной кислоты в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 в которую предварительно налито около 300 см^3 дистиллированной воды, затем объём раствора доводят до метки дистиллированной водой.

9.2.15. Серная кислота 25 % раствор

25 % раствор серной кислоты готовят путём осторожного добавления 16,8 см^3 концентрированной серной кислоты в колбу в которую предварительно налито 30—40 см^3 дистиллированной воды. Объём раствора доводят до 100 см^3 дистиллированной водой.

9.3. Подготовка прибора

Подготовку фотоэлектроколориметра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности раствора от массы сероводорода, устанавливают по шести сериям растворов из пяти параллельных определений для каждой серии согласно табл. 2.

Таблица 2

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении сероводорода

№ градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объём рабочего стандартного раствора с массовой концентрацией сероводорода 10 мкг/см^3, см^3	0	0,10	0,30	0,50	0,70	0,90	1,30
Объём поглотительного раствора, см^3	2,00	1,90	1,70	1,50	1,30	1,10	0,70
Содержание сероводорода, мкг	0	1	3	5	7	9	13

Во все пробирки вносят соответствующие объёмы рабочего стандартного раствора сероводорода согласно табл. 2, градуировочный раствор № 2—6 готовят с помощью пипетки вместимостью 1 см^3, раствор № 7 – пипетки вместимостью 2 см^3, далее доводят объём жидкости в пробирках до 2 см^3 поглотительным раствором, затем приливают по 3 см^3 дистиллированной воды, 0,25 см^3 раствора парафенилендиамина и 0,15 см^3 5 % раствора хлорного железа. Содержимое перемешивают и через 20 мин фотометрируют в кювете с толщиной поглотительного слоя 10 мм с красным светофильтром при длине волны 670 нм по отношению к раствору сравнения, не содержащему определяемого вещества (раствор № 1 по табл. 2).

Градуировочные растворы используются свежеприготовленными.

Результаты измерений заносят в табл. 3.

Таблица 3

Результаты измерений градуировочных растворов

Содержание акролеина, x_i, мкг	Оптическая плотность растворов (m параллельных измерений)					$\bar{y}_m = \frac{\sum_{i=1}^{m} y_i}{m}$	$x_i \cdot \bar{y}_m$	x_i^2
	y_1	y_2	y_3	...	y_m			
x_1								
...								
x_n								
$\sum_{i=1}^{n} x_i$						$\sum_{i=1}^{n} \bar{y}_m$	$\sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \bar{y}_m$	$\sum_{i=1}^{n} x_i^2$

9.4.1. Построение градуировочной характеристики.

Градуировочная характеристика представляет собой прямую линию, строится по методу наименьших квадратов (для достижения требуемой точности МВИ) и выражается уравнением:

$$y = a + в \cdot x, \text{ где} \qquad (5)$$

y – измеренное значение оптической плотности градуировочного раствора;

a и $в$ – коэффициенты регрессии;

x – масса сероводорода в градуировочном растворе, мкг.

Коэффициенты a и $в$ рассчитывают по формулам:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^{n} \bar{y}_m - \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \bar{y}_m}{n \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}, \qquad (6)$$

$$в = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \bar{y}_m - \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \sum_{i=1}^{n} \bar{y}_m}{n \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}, \text{ где} \qquad (7)$$

n – количество измеряемых градуировочных растворов сероводорода;

m – количество параллельных измерений для одной концентрации градуировочного раствора сероводорода;

$\bar{y}_m$ – среднее арифметическое значение оптической плотности m измерений.

Полученные коэффициенты a и $в$ подставляют в формулу (5) и рассчитывают

$$\left.\begin{aligned} y_1^{теор} &= a + в \cdot x_1 \\ y_n^{теор} &= a + в \cdot x_n \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

На основании полученных данных строят градуировочную характеристику.

Для этого на оси абсцисс откладывают значения x, мкг – содержание сероводорода в растворе, указанные в табл. 3, а на оси ординат – $y^{теор}$ – значения оптической плотности растворов, найденные по формуле (8).

9.4.2. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится при смене основных реактивов, используемых для анализа, при освоении методики новым исполнителем, при неудовлетворительных результатах внутрилабораторного оперативного контроля или внешнего контроля качества, но не реже 1 раза в три месяца.

Для контроля стабильности используют градуировочные растворы, приготовленные по 9.4 с содержанием сероводорода 1,0; 5,0; 13,0 мкг.

Стабильность градуировочной характеристики признают удовлетворительной, если для каждого градуировочного раствора выполняется условие:

$$\left|\overline{X} - C\right| \le 1{,}64 \cdot \frac{\sigma_Г}{\sqrt{n}}, \text{ мкг, } P = 0{,}90, \text{ где} \qquad (9)$$

$\overline{X}$ – среднеарифметический результат определения содержания сероводорода в градуировочном растворе, по имеющейся градуировочной характеристике, мкг;

C – содержание сероводорода в градуировочном растворе, установленное при его приготовлении, мкг;

$\sigma_Г$ – показатель внутрилабораторной прецизионности, обусловленный нестабильностью градуировочной характеристики, мкг, который рассчитывают по формуле:

$$\sigma_Г = \frac{\delta \cdot C \cdot 0{,}84}{1{,}96}, \text{ где} \qquad (10)$$

δ – доверительные границы относительной погрешности, отн. единицы;

n – число измерений градуировочного раствора определенной концентрации при контроле стабильности градуировочной характеристики ($n \geq 3$).

Периодичность построения градуировочной характеристики устанавливается по результатам контроля её стабильности, но не реже одного раза в год.

Контроль стабильности градуировочной характеристики может быть выполнен только для того диапазона измерений, в котором реализуется данная методика анализа в конкретной лаборатории. В этом случае контроль стабильности ведется в трех точках диапазона измерений, реализуемого в лаборатории, соответствующих (15 ± 2,5) %, (50 ± 5) %, (95 ± 5) % этого диапазона.

Если условие стабильности не выполняется только для одного образца, то проводят повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую ошибку.

Если градуировка не стабильна, выясняют причины нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики её устанавливают заново.

9.5. Отбор проб воздуха

Отбор проб проводят с учетом требований ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» и Р 2.2.2006—05 (прилож. 9, обязательное) «Общие методические требования к организации и проведению контроля содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны», п. 2 контроль соответствия максимальным ПДК.

Воздух с объемным расходом 0,2 дм^3/мин аспирируют через два последовательно соединенных поглотительных прибора Зайцева, заполненных по 10 см^3 поглотительного раствора. Для измерения ½ ПДК$_м$ сероводорода следует отобрать 1 дм^3 воздуха. Отобранные пробы анализируют в день отбора.

10. Выполнение измерений

Растворы из поглотительных приборов переносят в пробирки, объем доводят до 10 см^3 поглотительным раствором, затем из каждой пробирки берут на анализ по 2 см^3 и анализируют отдельно.

К 2 см^3 пробы, добавляют 3 см^3 дистиллированной воды, 0,25 см^3 парафенилендиамина, 0,15 см^3 5 % раствора хлорного железа, перемешивают, через 20 мин вносят в кювету с толщиной поглотительного слоя 10 мм и фотометрируют с красным светофильтром при длине волны 670 нм.

Если оптическая плотность пробы больше оптической плотности последнего градуировочного раствора, для анализа берут аликвоту пробы 0,5 см^3, объем пробы доводят до 2 см^3 поглотительным раствором, добавляют 3 см^3 дистиллированной воды, 0,25 см^3 парафенилендиамина, 0,15 см^3 5 % раствора хлорного железа. Перемешивают содержимое пробирки, через 20 мин вносят в кювету с с толщиной поглотительного слоя 10 мм и фотометрирут с красным светофильтром при длине волны 670 нм.

По оптической плотности, используя градуировочную характеристику, определяют соответствующее содержание сероводорода в анализируемом объёме раствора каждого поглотительного прибора.

11. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию сероводорода в воздухе (C, мг/м^3) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(a_1 + a_2) \cdot b}{б \cdot V_{20}}, \text{ где} \qquad (11)$$

a_1, a_2 – содержание сероводорода в анализируемых объёмах растворов пробы из первого и второго поглотительных приборов соответственно, найденное по градуировочной характеристике, мкг;

$в$ – общий объем раствора пробы, см^3;

$б$ – аликвота анализируемого раствора, взятая для анализа, см^3;

V_{20} – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, дм^3.

Приведение объема воздуха к стандартным условиям при температуре 293 К (20 °С) и атмосферном давлении 101,33 кПа (760 мм рт.ст.) производят по формуле:

$$V_{20} = \frac{V_t \cdot 293 \cdot P}{(273 + t) \cdot 101{,}33}, \text{ где} \qquad (12)$$

V_t – объем воздуха, отобранный для анализа, дм^3;

P – барометрическое давление в месте отбора проб, кПа (101,33 кПа =760 мм рт.ст.);

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

12. Оформление результатов измерений

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\overline{C} \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \overline{C} \text{ при } P = 0,95, \text{ где} \qquad (13)$$

$\overline{C}$ – среднее арифметическое значение результатов n определений, мг/м^3;

δ – границы относительной погрешности, %, (табл. 1).

Результат измерений округляют до одной значащей цифры после запятой в диапазоне измерений (5—40) мг/м^3 и до целых единиц – в диапазоне (40—65) мг/м^3.

Результаты измерений оформляют записью в журнале.

В случае, если значение массовой концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале: «массовая концентрация сероводорода в воздухе рабочей зоны менее 5,0 мг/м^3 (более 65 мг/м^3)».

13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6. «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений», используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по п. 6.2.3. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из 6 проб требуется 1 ч 45 мин.

Библиография

1. ГОСТ 24104—2001. Весы лабораторные. Общие технические требования.

2. ГОСТ 7328—82. Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия.

3. ГОСТ 27544—87. Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические условия.

4. ГОСТ 6359—75. Барографы метеорологические анероидные.

5. ГОСТ 1770—74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

6. ГОСТ Р 51945—2002. Аспираторы. Общие технические условия.

7. ГОСТ 13045—82. Ротаметры. Общие технические условия.

8. ГОСТ 9932—75. Реометры стеклянные лабораторные. Технические условия.

9. ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия.

10. ГОСТ 29227—93. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Ч. 1. Общие требования.

11. ГОСТ 29227—93. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Ч. 1. Общие требования.

12. ГОСТ 29251—91. Приборы мерные лабораторные стеклянные. Бюретки, пипетки. Технические условия.

13. ГОСТ 25336—82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

14. ГОСТ 12.0.004—90. Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда.

15. ГОСТ 12.1.019—79. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования.

16. ГОСТ 12.1.004—91. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.

17. ГОСТ 12.1.005—88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

18. ГОСТ 12.1.007—76. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

19. ГОСТ 12.4.009—89. ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

20. ГОСТ Р 8.563—96 (с изм. 1, 2). ГСИ. Методики выполнения измерений.

21. ГОСТ Р ИСО 5725—2002 (части 1—6). Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.

22. ГН 2.2.5.1313—03. Химические факторы производственной среды. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы.

23. Р 2.2.2006—05. Гигиена труда. Руководство по гигиенической оценке факторов рабочей среды и трудового процесса. Критерии и классификация условий труда.

24. ГОСТ 3399—76. Трубки медицинские резиновые. Технические условия.

25. ГОСТ 14919—83. Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия.

26. ГОСТ 6016—77. Реактивы. Спирт изобутиловый. Технические условия.

27. ГОСТ 4204—77. Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

28. ГОСТ 596—89. Натрий сернистый технический (натрия сульфид). Технические условия.

29. ГОСТ 4159—79. Реактивы. Йод. Технические условия.

30. ГОСТ 4147—74. Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия.

31. ГОСТ 4232—74. Реактивы. Калий йодистый. Технические условия.

32. ГОСТ 4328—77. Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

33. ГОСТ 3118—77. Реактивы. Кислота соляная. Технические условия.

34. ГОСТ 10163—76. Реактивы. Крахмал растворимый. Технические условия.

35. ГОСТ 10652—73. Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б). Технические условия.

36. ТУ 3-3.1766—82. Колориметр фотоэлектрический.

37. МРТУ42964—64. Зажим медицинский.

38. ТУ 25.1607.054—85. Психрометр аспирационный.

39. ТУ 25-11-1081—75. Поглотители.

40. ТУ 6-09-4115—75. Парафенилендиамин соляно-кислый.

41. ТУ 6-09-2540—87. Стандарт-титр. Йод.

42. ТУ 6-09-2540—87. Стандарт-титр. Тиосульфат натрия.

43. ТУ 6-09-2540—87. Стандарт-титр. Бихромат калия.

44. ТУ 6-09-08-940. Салициловая кислота.

45. ТУ 4215-008-39906142—02. Прибор для отбора проб воздуха ПА-40М

46. ГОСТ 12.1.016—79 (с изм. 1). Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ.

gost.e-ecolog.ru