УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации

Г. Г. Онищенко
16 мая 2003 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации гидрофторида (фтористого водорода) в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

Методические указания МУК 4.1.1342—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают метод количественного фотометрического анализа воздуха рабочей зоны на содержание фтористого водорода в диапазоне концентраций от 0,05 до 1,60 мг/м^3 (в пересчете на фтор).

2. Характеристика вещества

2.1. Эмпирическая формула HF.

2.2. Молекулярная масса 20,00.

2.3. Регистрационный номер CAS 7664-39-3.

2.4. Физико-химические свойства.

Фтористый водород – газ с резким запахом, плотность 0,99 (13 °С), $t_{пл}$ = –83,36 °С, $t_{кип}$ = 19,46 °С. В воздухе находится в виде паров.

2.5. Токсикологическая характеристика.

Фтористый водород обладает высокой токсичностью. Вызывает острое и хроническое отравление. Оказывает раздражающее действие на органы дыхания, вызывает конъюнктивиты глаз, гортани. Вызывает сердечно-сосудистые повреждения, функциональные заболевания органов пищеварения и костных тканей.

Класс опасности – второй.

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны – 0,5 мг/м^3.

gost.e-ecolog.ru

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений фтористого водорода с погрешностью ± 25 % при доверительной вероятности 0,95 во всем интервале измеряемых концентраций.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации фтористого водорода выполняют методом фотометрии. Определение основано на его реакции с ализаринкомплексонатом лантана с образованием тройного комплексного соединения синего цвета. Измерение проводят при длине волны 610 нм.

Отбор проб производится в водно-глицериновый поглотительный раствор, содержащий ализаринкомплексон и азотно-кислый лантан.

Нижний предел измерения содержания фторид-иона в анализируемом объеме раствора составляет 0,5 мкг.

Нижний предел измерения концентрации фтористого водорода (в пересчете на фтор) в воздухе – 0,05 мг/м^3 (при отборе 10 дм^3 воздуха).

Тетрафторид кремния, присутствующий в воздухе в виде паров, определяется совместно с гидрофторидом (в пересчете на фтор). Определению не мешают фторуглероды (хладоны), фторуглеводороды, фторолефины, фторированные кислоты, спирты и кетоны, десятикратный избыток растворенного хлора, сульфат-, сульфит-, карбонат-, бикарбонат-ионов, пятикратный избыток фосфат-ионов. Мешающее влияние металлов (алюминия, железа, меди, кобальта, никеля, свинца, хрома, цинка) и фторсодержащих аэрозолей устраняется в ходе отбора пробы.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Фотоэлектроколориметр электрический типа КФК-2 с погрешностью 0,5 %	ГОСТ 12083—78
Весы аналитические ВЛР-200 с погрешностью ± 0,1 мг	ГОСТ 24104—88Е
Весы технические типа ВБЭ-1 с погрешностью ± 0,025 г	ГОСТ 19491—74
Секундомер не ниже 3 класса точности, цена деления секундной шкалы 0,2 с	ГОСТ 5072—91Е
Термометр лабораторный, тип ТЛ-2, пределы 0—55 °С, цена деления 0,2 °С	ГОСТ 215—73Е
Барометр типа БАММ-1 с погрешностью ± 0,8 мм рт. ст.	ТУ 25-11-1513—79
Аспирационное устройство, модель М-822 погрешность не более 7 %	ТУ 64-1-862—82

Цилиндры 500 см^3, 1 000 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2, 2-500-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770—74Е
Бюретки 3-2-25	ГОСТ 29251—91
Пипетки 4-2-1, 6-2-5, 6-2-10	ГОСТ 29227—91
Поглотительные приборы Рыхтера	ТУ 25-11-1136—75
Пробирки колориметрические плоскодонные из бесцветного стекла высотой 120 мм, внутренним диаметром 15 мм	ГОСТ 25336—82Е
Склянки толстостенные с притертыми пробками, вместимостью 5, 1 дм^3	
Емкости полиэтиленовые 100, 500 см^3	ТУ 6-19-45—74
Плитка электрическая бытовая типа ШС-1|08-Н	ГОСТ 306—69
Фильтродержатели	ТУ 95.72.05—77
Фильтры АФА-ВП-10	ТУ 95-743—80
Шланги резиновые, диаметром 6 мм	ГОСТ 10515—75
Фильтр «синяя лента»	ТУ 6-09-1678—77

Применяемые средства измерений должны быть поверены (аттестованы) в установленные сроки, иметь клеймо или свидетельство о поверке.

Допускается использование других средств измерений, имеющих аналогичные или лучшие технические или метрологические характеристики.

5.2. Реактивы, растворы

Стандартный образец фторид-иона (водный раствор), массовая концентрация фторид-ионов составляет 1,00 мг/см^3 с погрешностью аттестованного значения не более 1 % при $P = 0,95$	ГСО 6095—91
При отсутствии ГСО градуировочные растворы готовят по п. 9.1.1	
Натрий фтористый, хч	ГОСТ 4463—76
Глицерин, чда	ГОСТ 6259—75
Натрий уксусно-кислый трехводный, чда	ГОСТ 199—78
Уксусная кислота ледяная, хч	ГОСТ 61—75
Аммиак водный, чда	ГОСТ 3760—79
Ализаринкомплексон (1,2-диокси-антрахинонил-3-триметиламина-N,N-диуксусная кислота), чда	ТУ 6-09-05-489—76
Лантан азотно-кислый шестиводный, хч	ТУ 6-09-4676—78
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72

6. Требования безопасности

6.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

6.2. При проведении анализов горючих и вредных веществ соблюдают меры противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91.

6.3. Организацию обучения работающих правилам безопасной работы следует проводить с учетом требований ГОСТ 12.0.004—90.

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

7. Требования к квалификации лиц, проводящих измерения концентраций вредных веществ в воздухе

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица с высшим или средним специальным образованием, имеющие навыки работы по пробоотбору и фотометрическим измерениям.

8. Условия выполнения измерений

8.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят в следующих условиях:

температура воздуха (20 ± 5) °С;

атмосферное давление 84,6—106,7 кПа (630—800 мм рт. ст.);

влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С;

напряжение в сети (220 ± 22) В.

8.2. Измерения на фотоэлектроколориметре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. Исходный градуировочный раствор № 1 с массовой концентрацией фторид-ионов 20 мкг/см^3 готовят из стандартного образца (ГСО 6095—91): 2,0 см^3 раствора ГСО помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки, полученный раствор тщательно перемешивают и переносят в полиэтиленовую ёмкость; 1 см^3 этого раствора содержит 20 мкг фторид-иона. Срок хранения данного раствора 2 месяца.

Исходный градуировочный раствор № 1 можно приготовить из фтористого натрия. Растворяют 0,0221 г химически чистого фтористого натрия в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки.

9.1.2. Градуировочный раствор № 2, содержащий 2 мкг/см^3, готовят разбавлением раствора № 1 в 10 раз дистиллированной водой. Раствор следует готовить перед измерением.

9.1.3. Буферный раствор pH = 4,5: 60 г трехводного уксусно-кислого натрия и 35 см^3 ледяной уксусной кислоты растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды.

9.1.4. Ализаринкомплексон, 0,643 %-й раствор: 0,643 г ализаринкомплексона переносят в стакан вместимостью 50 см^3, добавляют 0,25 см^3 концентрированного водного раствора аммиака, 5 см^3 воды и растирают стеклянной палочкой навеску до практически полного растворения. Переносят количественно в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 80 см^3 дистиллированной воды и перемешивают.

При неполном растворении ализаринкомплексона раствор нагревают на водяной бане до растворения навески, затем осторожно по каплям вводят 0,25 см^3 ледяной уксусной кислоты при перемешивании раствора и после охлаждения разбавляют водой до 100 см^3 в мерной колбе.

Раствор отфильтровывают в сухую колбу. Срок хранения раствора 6 месяцев.

9.1.5. Лантан азотно-кислый 0,715 %-й раствор: 0,72 г шестиводного азотнокислого лантана растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды в мерной колбе. Срок хранения – 30 дней.

9.1.6. Составной реактив. В бутыль вместимостью не менее 5 дм^3 последовательно вводят, перемешивая после добавления каждого компонента 3,5 дм^3 глицерина, 0,8 дм^3 буферного раствора, необходимый объем ализаринкомплексона, найденный экспериментально (см. примечание), 100 см^3 раствора азотно-кислого лантана, 0,5 дм^3 дистиллированной воды. Через сутки раствор готов к работе, устойчив в течение 6 месяцев, при хранении в плотно закрытой посуде.

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

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

В мерные колбы вместимостью 50 см^3 помещают 20 мкг фторид-иона, 15 см^3 приготовленных составных растворов серии А и разбавляют водой до метки (серия В). Подобным образом готовят соответствующие растворы сравнения, не содержащие фторид-ионов (серия С). Измеряют оптическую плотность растворов серии В в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при 610 нм.

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

9.1.7. Поглотительный раствор. Готовят разбавлением в 2 раза составного реактива дистиллированной водой. Раствор устойчив 1 неделю.

9.2. Подготовка прибора

Подготовку фотоэлектроколориметра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.3. Установление градуировочной характеристики (ГХ)

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности раствора от массы фтора, устанавливают при измерении семи растворов разных концентраций, проводя не менее пяти параллельных определений для каждого раствора согласно табл. 1.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики

№ п/п	Градуировочный раствор фторид-иона № 2, $см^3$	Вода дистиллированная, $см^3$	Составной реактив, $см^3$	Содержание фтора в измеряемом объеме пробы, мкг
1	–	5,0	5,0	0
2	0,25	4,75	5,0	0,5
3	0,5	4,5	5,0	1,0
4	1,0	4,0	5,0	2,0
5	2,0	3,0	5,0	4,0
6	2,5	2,5	5,0	5,0
7	3,0	2,0	5,0	6,0
8	4,0	1,0	5,0	8,0

Растворы устойчивы в течение 8 ч.

Подготовленные градуировочные растворы выдерживают 30 мин. Затем измеряют их оптические плотности в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны светопоглощения 610 нм по отношению к контрольному раствору.

Строят градуировочный график: на ось ординат наносят значения оптических плотностей градуировочных растворов, на ось абцисс – соответствующее им содержание фтора в микрограммах.

Градуировочная характеристика представляет собой прямую линию и выражается уравнением:

$$A = A_o + K \cdot m, \text{ где}$$

A – оптическая плотность раствора;

m – масса фтора (мкг) в измеряемом объеме 10 см^3;

K и A_o – коэффициенты уравнения прямой.

Коэффициенты K и A_o рассчитывают по формулам:

$$K = \frac{n\sum m_i A_i - \sum m_i \sum A_i}{n\sum m_i^2 - (\sum m_i)^2}$$

$$A_o = \frac{\sum A_i - K\sum m_i}{n}, \text{ где}$$

n – число измерений величины A_i.

Градуировочная характеристика считается установленной правильно, если соблюдаются нормативы, указанные в п.п. 13.1 и 13.2.

Определение коэффициентов K и A_o градуировочной характеристики для приборов типа КФК с микропроцессором проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора или на персональном компьютере по программе Exel.

9.4. Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 2,0 дм^3/мин аспирируют через последовательно соединенные фильтр АФА-ВП-10 и два поглотительных прибора Рыхтера, содержащих по 5 см^3 поглотительного раствора. Фильтр АФА-ВП-10 устанавливают для предотвращения попадания частиц пыли в поглотительные растворы. После отбора пробы воздуха поглотители отсоединяют от аспиратора, отводные трубки герметично закрывают. Для измерения ½ ПДК фтористого водорода достаточно отобрать 2 дм^3. Пробы анализируют не позднее 8 ч после завершения пробоотбора.

10. Выполнение измерений

Содержимое поглотительных приборов анализируют раздельно. После отбора проб в каждый поглотительный прибор через входную трубку вливают по 5 см^3 поглотительного раствора и хорошо перемешивают. Через 30 мин раствор из поглотительного прибора переносят в кювету и фотометрируют по п. 9.3. В качестве раствора сравнения используют поглотительный раствор, не содержащий определяемого вещества. Массу фтора определяют с помощью градуировочной характеристики. В том случае, если оптическая плотность раствора пробы рав-

на или превышает максимальное значение оптической плотности на установленной градуировочной характеристике, раствор пробы следует разбавить. Для этого помещают в сухую пробирку 2—5 см^3 раствора пробы, добавляют поглотительный раствор до 10 см^3, перемешивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора по п. 9.3.

11. Вычисление результатов измерения

Получив значение оптической плотности ($A_{пр}$), рассчитывают по уравнению ГХ (см. п. 9.3) массу фтора (m, мкг) по формуле:

$$m = \frac{A_{пр} - A_o}{K} \cdot \frac{10}{V_a}, \text{ где}$$

10 – объем раствора пробы, см^3;

V_a – аликвота пробы, взятая для анализа, см^3.

Массовую концентрацию фтора (мг/м^3) в воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m_1 + m_2}{V_o}, \text{ где}$$

m_1 и m_2 – масса фтора в первом и втором поглотителях, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V_o – объем воздуха, отобранный для анализа (дм^3), и приведенный к условиям согласно прилож. 1.

12. Оформление результатов измерений

Результаты измерений представляют в виде:

$$(C \pm \Delta) \text{ мг/м}^3, P = 0{,}95, \text{ где}$$

Δ – характеристики погрешности. $\Delta = C \cdot \delta \cdot 0{,}01$;

δ – граница погрешности измерений, равная 25 % при $P = 0{,}95$ (п. 3).

13. Контроль погрешности методики

Таблица 2

Результаты метрологической аттестации методики количественного анализа

Диапазон определяемой массовой концентрации фтора в воздухе, мг/м^3	Наименование метрологических параметров		
	характеристика погрешности результата анализа в воздухе, δ, % ($P = 0{,}95$, $n = 1$)	норматив* оперативного контроля точности результата анализа в пробе, K, % ($P = 0{,}90$, $n = 2$)	норматив* оперативного контроля воспроизводимости результата анализа в пробе, D, % ($P = 0{,}95$, $n = 2$)
От 0,05 до 1,60	25	22	30
* В таблице приведены метрологические нормативы без учета погрешности пробоотбора.			

13.1. Контроль точности установления ГХ

Контроль точности производится при каждом установлении градуировочной характеристики. ГХ устанавливается при запуске или после проведения ремонта фотоколориметра, при приготовлении новых растворов, а также в случае получения неудовлетворительного результата при контроле стабильности ГХ.

ГХ считается установленной, если соблюдаются следующие нормативы.

1. Максимальный размах (сходимость) результатов параллельных измерений оптической плотности для одного раствора, приготовленного в трех сериях, не должен превышать 15 %.

$$\frac{|A_{max} - A_{min}|}{A_{cp}} \cdot 100 \leq 15\,\%$$

2. Погрешность установления ГХ ($\theta_{гх}$). Контролируемым параметром является отклонение среднего значения результатов замеров ($A_{ср}$) от соответствующего значения оптической плотности на установленной ГХ ($A_{гх}$), выраженное в процентах. Должно соблюдаться следующее неравенство:

$$\theta_{гх} = \frac{|A_{ср} - A_{гх}|}{A_{ср}} \cdot 100 \leq 9\,\%$$

13.2. Контроль стабильности ГХ

Контроль стабильности ГХ проводят с использованием двух градуировочных растворов, содержание фтора в которых наиболее характерно для диапазона рабочих проб.

ГХ считают стабильной, если для каждого градуировочного раствора выполняется условие:

$$\frac{|A_к - A_{гх}|}{A_{гх}} \cdot 100 \leq 9\,\%, \text{ где}$$

$A_к$ – измеренная оптическая плотность градуировочного раствора.

Проверку ГХ осуществляют не реже 1 раза в 3 месяца.

13.3. Оперативный контроль воспроизводимости (D)

Для трех проб из партии проводят дополнительный анализ с разбавлением пробы. После измерения в пробе массы фтора по ГХ отбирают 5 см^3 измеренного раствора, добавляют 5 см^3 поглотительного раствора, перемешивают, измеряют оптическую плотность по п. 9.3 и вычисляют массу фтора. Измерения проводят два исполнителя.

Решение об удовлетворительной воспроизводимости принимают при выполнении условия:

$$\left| \frac{m_1 - 2m_2}{m_{ср}} \cdot 100 \right| \leq D \text{, где}$$

m_1 – масса фтора в пробе, мкг;

m_2 – масса фтора в разбавленной пробе, мкг;

$$m_{ср} = \frac{m_1 + 2\,m_2}{2}\, m_{ср}$$

D – норматив воспроизводимости, см. табл. 2.

Оперативный контроль воспроизводимости проводят не реже 1 раза в месяц при постоянной работе.

13.4. Оперативный контроль точности

Для оперативного контроля точности методики отбирают реальную пробу воздуха из одного традиционного места отбора проб (по п. 9.4). Проводят подготовку пробы к фотометрированию по п. 10, затем переливают содержимое первого поглотительного прибора в сухую пробирку вместимостью не менее 10 см^3. Часть пробы переводят в кювету для измерения оптической плотности и определяют массу фтора в первом поглотителе. Пипеткой вместимостью 5,0 см^3 отбирают 1,0—2,5 см^3 градуировочного раствора № 2 в пробирку, добавляют дистиллированную воду до 3 см^3, вводят 3 см^3 составного раствора, 4 см^3 пробы из первого поглотителя, перемешивают раствор после добавления каждого компонента и через 30 мин измеряют оптическую плотность по п. 10. Масса добавки фтора должна составлять 50—100 % от найденного значения в пробе. Контрольную пробу готовят таким образом, чтобы масса фтора находилась в ней в диапазоне измерений фтора по МВИ. Результат определения массы фтора без добавки m_1 и с добавкой m_3 получает один аналитик, с одним набором посуды и т. д.

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$\left| \frac{m_3 - (0{,}4\,m_1 + m_{доб})}{0{,}4\,m_1 + m_{доб}} \cdot 100 \right| \leq K \text{, где}$$

m_1 – результат определения массы фтора в пробе, мкг;

m_3 – результат определения массы фтора в пробе с добавкой, мкг;

0,4 m_1 – доля рабочей пробы в контрольной пробе, мкг;

$m_{доб}$ – масса добавки фтора, мкг;

K – норматив оперативного контроля точности, см. табл. 2.

Внутренний контроль точности производится не реже 1 раза в месяц при постоянной работе. Объём выборки контрольных измерений определяют в соответствии с рекомендациями МИ 2335—95.

Нормы затрат времени на анализ при проведении серии анализов из 20 отобранных проб воздуха рабочей зоны потребуется 1,5 ч.

Методические указания разработаны Екатеринбургским медицинским научным центром профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий, г. Екатеринбург (Зыкова В. А.); АООТ «Всероссийский алюминиево-магниевый институт», г. Санкт-Петербург (Ильинская Г. И., Белохвостова В. Н.).

gost.e-ecolog.ru