

ГОСТ Р ИСО 17733-2020

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Воздух рабочей зоны

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ

Метод атомной спектроскопии холодного пара

Workplace air. Determination of mercury and inorganic mercury compounds. Method by cold-vapour atomic spectroscopy

ОКС 13.040.30

Дата введения 2021-03-01

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Закрытым акционерным обществом "Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем" (ЗАО "НИЦ КД") на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 457 "Качество воздуха"

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 7 октября 2020 г. N 757-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 17733:2015* "Воздух рабочей зоны. Определение содержания ртути и неорганических соединений ртути. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии или атомно-флуоресцентной спектроскопии холодного пара" (ISO 17733:2015 "Workplace air - Determination of mercury and inorganic mercury compounds - Method by cold-vapour atomic absorption spectrometry or atomic fluorescence spectrometry", IDT).

* Доступ к международным и зарубежным документам, упомянутым в тексте, можно получить, обратившись в Службу поддержки пользователей. - Примечание изготовителя базы данных.

Наименование стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5 (пункт 3.5).

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. N 162-ФЗ "О стандартизации в Российской Федерации". Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе "Национальные стандарты", а официальный текст изменений и поправок - в ежемесячном информационном указателе "Национальные стандарты". В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя "Национальные стандарты". Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования - на официальном сайте Федерального агентства по

техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.gost.ru)

Введение

Здоровье работников многих отраслей промышленности подвергается риску вследствие вдыхания паров ртути и ее неорганических соединений. Специалистам в области промышленной гигиены и охраны труда необходимо оценивать эффективность мероприятий по контролю вредных воздействий на работников путем отбора проб воздуха рабочей зоны. Настоящий стандарт описывает метод измерений содержания ртути и неорганических соединений ртути в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий. Он может быть использован организациями, занимающимися вопросами охраны здоровья и безопасности работников, специалистами в области промышленной гигиены и охраны труда, аналитическими лабораториями, предприятиями, в работе которых используются соединения ртути, и др.

Приведенный метод основан на публикации Комитета по охране труда Великобритании (HSE) [1], в основу которой был положен обзор технических способов отбора проб и анализа для оценки содержания меди и неорганических соединений меди в воздухе [2]. Результаты валидации метода приведены в [3], [4]. Аналогичные методы были опубликованы Управлением охраны труда (OSHA) [5], [6] и Национальным институтом охраны труда (NIOSH) США [7].

Предполагается, что установленный настоящим стандартом метод будет применяться квалифицированным и опытным персоналом.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения усредненной по времени массовой концентрации паров ртути и неорганических соединений ртути в воздухе рабочей зоны и может быть использован для разработки методики измерений. Пары ртути улавливают на твердый сорбент с использованием диффузионной кассеты или сорбционной трубки. Твердые частицы неорганических соединений ртути, при их наличии, улавливают на фильтр из кварцевого волокна. Пробы анализируют методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) холодного пара или атомно-флуоресцентной спектроскопии (АФС) холодного пара после растворения уловленной ртути в кислоте.

Настоящий стандарт может быть применен в целях определения разовых и среднесменных концентраций паров ртути и/или твердых частиц неорганических соединений ртути в воздухе для последующего сравнения с предельными значениями, а также при стационарном контроле качества воздуха в установленном месте.

Нижний предел рабочего диапазона метода соответствует пределу количественного определения. Обычно он находится в диапазоне от 0,01 до 0,04 мкг ртути (см. 13.1). Точное значение зависит от применяемого оборудования и может быть определено пользователем. Верхний предел рабочего диапазона определяется емкостью диффузионной кассеты, сорбционной трубки или фильтра, используемых для улавливания пробы, но обычно он составляет минимум 30 мкг ртути (см. 13.2). От рабочего диапазона зависит метод отбора проб и объем отбираемой пробы.

Если в воздухе рабочей зоны присутствует хлор (например, на хлор-щелочном производстве), то диффузионные кассеты не применяют. В этом случае используют сорбционные трубки (см. 13.12.1). Наличие в воздухе газообразных ртутьорганических соединений может привести к получению завышенных значений содержания ртути (см. 13.12.2). Точно так же частицы ртутьорганических соединений и газообразные ртутьорганические соединения, адсорбированные на взвешенных частицах, могут привести к получению завышенных значений содержания твердых частиц неорганических соединений ртути (см. 13.12.3).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных - последнее

издание (включая все поправки):

ISO 648, Laboratory glassware - Single-volume pipettes (Лабораторная посуда. Пипетки с одной меткой)

ISO 1042, Laboratory glassware - One-mark volumetric flasks (Лабораторная посуда. Мерные колбы с одной меткой)

ISO 3585, Borosilicate glass 3.3 - Properties (Стекло боросиликатное 3.3. Свойства)

ISO 3696:1987, Water for analytical laboratory use - Specification and test methods (Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний)

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

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

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

ISO 8655-5, Piston-operated volumetric apparatus - Part 5: Dispensers (Устройства мерные, приводимые в действие поршнем. Часть 5. Дозаторы)

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

EN 13205:2002, Workplace atmospheres - Assessment of performance of instruments for measurement of airborne particle concentrations (Воздух рабочей зоны. Оценка характеристик приборов для определения содержания твердых частиц)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями.

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

- Платформа онлайн-просмотра ИСО: доступна на <https://www.iso.org/obp>;
- Электронная МЭК: доступна на <http://www.electropedia.org/>.

3.1 Общие термины

3.1.1 **химическое вещество** (chemical agent): Любой химический элемент или химическое соединение в чистом виде или в виде смеси, находящееся в естественном природном виде или изготовленное, используемое или вырабатываемое, включая выработку в качестве отходов, в процессе любой трудовой деятельности, осуществляемой преднамеренно или непреднамеренно, и размещенное на рынке или не размещенное на рынке.

Примечание 1 - Определение взято из Директивы Совета 98/24/ЕС от 7 апреля 1998 года "О защите здоровья и безопасности работников от рисков, связанных с химическими веществами".

[ЕН 1540]

3.1.2 **зона дыхания** (общее понятие) (breathing zone): Пространство вблизи лица работника, из которого поступает вдыхаемый воздух.

3.1.3 **зона дыхания** (техническое понятие) (breathing zone): Полусфера (обычно радиусом 0,3 м), расположенная перед лицом человека, с центром посередине линии, соединяющей уши, и основанием, проходящим через эту линию, темя и гортань.

Примечание 1 - Определение неприменимо в ситуациях, когда используют средства индивидуальной защиты органов дыхания.

[ЕН 1540 с изменениями]

3.1.4 **воздействие (при вдыхании)** (exposure by inhalation): Наличие в зоне дыхания химического вещества.

3.1.5 **метод измерений** (measuring procedure): Совокупность операций и правил отбора проб и анализа одного или более химических веществ в воздухе, включая хранение и транспортирование проб.

3.1.6 **время непрерывной работы (насоса для отбора проб)** (operating time, of a sampling pump): Интервал времени, в течение которого насос для отбора проб можно использовать при заданных значениях расхода и перепада давления без перезарядки или замены элемента питания.

[ЕН 1232]

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

Примечание - Более детально определение усредненной по времени концентрации рассмотрено в Американской ассоциации государственных промышленных гигиенистов (ACGIH) [10].

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

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

Примечание - Примерами предельных значений для различных регламентированных периодов являются предельно допустимые уровни разовой и среднесменной концентрации.

3.1.10 **рабочая зона** (workplace): Определенный участок или участки, на котором (которых) осуществляется производственная деятельность.

[ЕН 1540]

3.2 Термины, связанные с гранулометрическим составом частиц

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

[ИСО 7708:1995, 2.4]

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

Примечание - Вдыхаемая фракция зависит от скорости и направления движения воздуха, интенсивности вдыхания и других факторов.

[ИСО 7708:1995, 2.3]

3.2.3 все взвешенные (в воздухе) частицы (total airborne particles): Взвешенные частицы, находящиеся в заданном объеме воздуха.

Примечание - Невозможно измерить концентрацию всех взвешенных частиц вследствие того, что используемые устройства для отбора проб в некоторой степени обладают селективностью к определенному размеру частиц.

[ИСО 7708:1995, 2.13]

3.3 Термины, связанные с отбором проб

3.3.1 диффузионная кассета (diffusive badge, dosimeter, badge-type diffusive sampler, passive badge): Диффузионный пробоотборник, в котором газ или пар проходит к сорбенту путем проникновения через тонкую твердую мембрану или путем диффузии через пористую мембрану.

Примечание - Площадь поперечного сечения диффузионной кассеты велика по отношению к внутреннему воздушному зазору.

3.3.2 диффузионный пробоотборник (diffusive sampler, passive sampler): Устройство для отбора проб газа и пара из атмосферного воздуха со скоростью, определяемой диффузией газа через неподвижный слой воздуха или проникновением через мембрану, но при котором не происходит активного движения воздуха через устройство.

[ИСО 838]

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

[ЕН 1540]

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

[ЕН 1540]

3.3.5 пробоотборник (sampler): Устройство для улавливания твердых частиц аэрозоля.

Примечание - Инструменты, используемые для улавливания твердых частиц аэрозоля, часто упоминают в ряде других терминов, например пробоотборные зонды, фильтродержатели, кассеты для фильтров и т.д.

3.3.6 сорбционная трубка (pumped sorbent tube): Трубка, обычно из металла или стекла, содержащая активный сорбент или подложку, пропитанную реагентом, через которую прокачивается атмосферный воздух с расходом, задаваемым насосом для отбора проб.

[ЕН 1076]

3.3.7 стационарный пробоотборник (static sampler, area sampler): Не прикрепляемый к одежде работника пробоотборник, стационарно установленный для отбора проб воздуха в определенной зоне.

3.3.8 стационарный отбор проб (static sampling, area sampling): Отбор проб с использованием стационарного пробоотборника.

3.4 Термины, связанные с анализом проб

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 используют для пробы.

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

Примечание - Массовая концентрация ртути в градуировочном холостом растворе принимается равной нулю.

3.4.3 градуировочный раствор (calibration solution): Раствор, приготовленный путем растворения рабочего стандартного раствора с массовой концентрацией ртути, подходящей для градуировки аналитического прибора.

Примечание - При приготовлении градуировочных растворов обычно подбирают совпадающую матрицу.

3.4.4 холостая проба для условий применения (field blank): Сорбционная капсула, фильтр или сорбционная трубка, которые подвергают той же обработке, что и фильтр для отбора реальной пробы, за исключением самого отбора пробы.

Примечание - В рамках настоящего стандарта приспособление для отбора холостой пробы для условий применения устанавливают в устройство для отбора проб, транспортируют к месту отбора проб и затем возвращают в лабораторию для анализа.

3.4.5 лабораторная холостая проба (laboratory blank): Неиспользованная сорбционная капсула, чистый фильтр или сорбционная трубка из той же партии, что и фильтры для отбора реальных проб, но не покидающие лаборатории.

3.4.6 линейный динамический диапазон (linear dynamic range): Диапазон значений массовой концентрации ртути, в котором градуировочная характеристика линейна.

Примечание - Нижняя граница линейного динамического диапазона определяется пределом обнаружения, верхняя - началом загиба градуировочной характеристики.

3.4.7 влияние матрицы (matrix interference, matrix effect, non-spectral interference): Влияние явления неспектральной природы, обусловленное различием матриц градуировочного и анализируемого растворов.

3.4.8 подбор матрицы (matrix-matching): Методика, применяемая для снижения влияния матричных помех на результаты анализа и включающая в себя приготовление градуировочных растворов, в которых концентрация кислот и других основных растворенных реактивов совпадает с их концентрацией в анализируемых растворах.

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

3.4.10 растворение пробы (sample dissolution): Процесс получения раствора ртути из пробы, результатом которого может быть как полное, так и частичное растворение пробы.

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

3.4.12 раствор пробы (sample solution): Раствор, приготовленный из пробы путем ее растворения.

Примечание - Для получения анализируемого раствора могут потребоваться дополнительные операции с раствором пробы, например разбавление и/или добавление внутреннего стандарта.

3.4.13 исходный стандартный раствор (stock standard solution): Раствор, используемый для приготовления градуировочных растворов и содержащий ртуть с сертифицированной массовой концентрацией, прослеживаемой к национальным эталонам.

3.4.14 анализируемый раствор (test solution): Холостой раствор или раствор пробы, подвергнутый всем операциям, в том числе растворению, необходимым для его перевода в состояние готовности к анализу.

Примечание - Холостой анализируемый раствор представляет собой холостой раствор, а анализируемый раствор пробы представляет собой раствор пробы, если эти растворы не были подвергнуты каким-либо операциям перед анализом.

3.4.15 рабочий стандартный раствор (working standard solution): Раствор, приготовленный путем разбавления исходного стандартного раствора и содержащий ртуть концентрацией более подходящей для приготовления градуировочных растворов, чем массовая концентрация ртути в исходном стандартном растворе.

3.5 Термины из статистики

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

Примечание - Аналитическое извлечение обычно выражают в процентах.

3.5.2 смещение (bias): Стабильное отклонение результатов измерений от значения характеристики качества воздуха или принятого эталонного значения.

3.5.3 расширенная неопределенность (overall uncertainty): Величина, количественно характеризующая неопределенность измерения в целом или в ее части, обусловленной применяемым средством измерений (инструментальная неопределенность).

Примечание - Расширенную неопределенность, соответствующую вероятности охвата 0,95 и выраженную в процентах, на практике иногда вычисляют на основе смещения и характеристики прецизионности по формуле

$$\frac{|\bar{x} - x_{\text{ref}}| + 2s}{x_{\text{ref}}} \cdot 100 \text{)},$$

1) Указанной формулы нет в последней редакции европейского стандарта EN 482. При малом смещении она дает завышенное значение расширенной неопределенности, если ту понимать как половину длины интервала охвата, симметричного относительно x_{ref} , при вероятности охвата 0,95. Вместо приведенной формулы рекомендуется применять более точное выражение (см. Bartley D. and Lilien G. Measurement uncertainty. *Ann. Occup. Hyg.* 2008, p.413):

$$\begin{cases} 1,960 \frac{1}{x_{\text{ref}}} \sqrt{|\bar{x} - x_{\text{ref}}|^2 + s^2} \cdot 100, & |\bar{x} - x_{\text{ref}}| \leq s / 1,645 \\ \frac{1}{x_{\text{ref}}} (|\bar{x} - x_{\text{ref}}| + 1,645s) \cdot 100, & |\bar{x} - x_{\text{ref}}| > s / 1,645 \end{cases}.$$

где \bar{x} - среднее значение для результатов повторных измерений;

x_{ref} - истинное или принятое опорное значение массовой концентрации;

s - стандартное отклонение результатов измерений.

[EN 482 [14]]

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

3.5.5 истинное значение (true value): Значение, которое идеальным образом характеризует величину в заданных условиях.

Примечание - Истинное значение величины - теоретическое понятие. В общем случае истинное значение величины неизвестно.

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

Примечание 1 - В качестве параметра может выступать, например, стандартная неопределенность (или кратная ей величина) или ширина интервала охвата.

Примечание 2 - Неопределенность измерения в общем включает в себя ряд составляющих. Некоторые из них могут быть оценены исходя из результатов повторных измерений и выражены через выборочные стандартные отклонения. Другие составляющие, которые также могут быть выражены через стандартные отклонения, оценивают исходя из предполагаемых распределений вероятностей, основанных на опыте или другой информации. В [17] эти два случая рассмотрены как оценивание неопределенности по типу A и типу B соответственно.

[ISO/IEC Guide 99:2007 (VIM) [16]]

4 Основные положения

Пары ртути отбирают активным или пассивным способом. Активный отбор проб включает в себя прокачку известного объема воздуха через сорбционную трубку с использованием насоса, в то время как пассивный основан на принципе управляемой диффузии в пробоотборную кассету. В обоих случаях пары ртути внутри пробоотборного устройства улавливают на специальный твердый сорбент Hydrag (см. 8.1.2), известный под названием Anasorb C 300.

В зависимости от особенностей практического применения методика устанавливает несколько методов отбора проб:

а) если известно, что в воздухе рабочей зоны отсутствуют твердые частицы неорганических соединений ртути, то отбор паров ртути осуществляют с использованием диффузионной кассеты или путем прокачки известного объема воздуха через сорбционную трубку с использованием насоса;

б) если известно, что в воздухе рабочей зоны отсутствуют пары ртути, то твердые частицы неорганических соединений ртути улавливают путем прокачки известного объема воздуха с использованием насоса через установленный в пробоотборник фильтр из кварцевого волокна, сконструированный для улавливания твердых частиц вдыхаемой фракции, как установлено в ИСО 7708;

с) сорбционные трубки также используют при отборе проб воздуха, содержащего и пары ртути, и твердые частицы неорганических соединений ртути. Перед сорбционной трубкой для паров ртути устанавливают фильтр из кварцевого волокна для улавливания твердых частиц неорганических соединений ртути, за исключением случаев, когда они составляют значительную часть (например, более 10%) от общего содержания неорганической ртути (пары ртути и твердые частицы неорганических соединений ртути), присутствующей в воздухе (см. 10.1.3).

После отбора проб сорбент и/или фильтр обрабатывают 2 см³ концентрированной азотной кислоты и 2 см³ концентрированной соляной кислоты и помещают в водяную баню с регулируемой температурой при 50 °С на 1 ч для растворения уловленной ртути. Раствор пробы смешивают с раствором хлорида олова (II) в установке для генерирования холодного пара с постоянным перемешиванием, проточно-инжекционной или дискретно-инжекционной. Пары ртути образуются путем восстановления двухвалентных ионов ртути, которые потоком инертного газа переносятся в измерительную ячейку атомно-абсорбционного или атомно-флуоресцентного спектрометра, оснащенного ртутной лампой с полым катодом или безэлектродной газоразрядной лампой. Измерение значений абсорбции или флуоресценции производят при длине волны 253,7 нм, а аналитические результаты получают методом аналитической кривой (см. [18], подраздел 6.1).

Результаты анализа могут быть использованы для оценки воздействия паров ртути, твердых частиц неорганических соединений ртути и всей неорганической ртути (см. [19]).

5 Мешающие вещества

Метод с использованием диффузионной кассеты неприменим для определения паров ртути, если в воздухе рабочей зоны присутствует хлор, например в случае хлор-щелочных производств. Однако присутствие хлора не влияет на результаты, полученные с использованием сорбционных трубок (см. 13.12.1). Наличие в воздухе газообразных ртутьорганических соединений может привести к получению завышенных значений содержания паров ртути (см. 13.12.2). Точно так же частицы ртутьорганических соединений и газообразные ртутьорганические соединения, адсорбированные на взвешенных в воздухе частицах, могут привести к получению завышенных значений содержания твердых частиц неорганических соединений ртути (см. 13.12.3). Спектральные помехи незначительны при проведении ААС способом, описанным в настоящем стандарте, и отсутствуют при АФС (см. 13.12.4).

6 Требования

Разработанная на основе настоящего стандарта методика измерений должна соответствовать стандарту,

устанавливающему требования к методикам измерений химических веществ в воздухе рабочей зоны (например, [14]).

7 Реактивы и вспомогательные средства

Для анализа следует использовать реактивы только степени чистоты ч.д.а. и воду, соответствующую требованиям пункта 7.1.

7.1 Вода, соответствующая требованиям ИСО 3696 для степени чистоты 2 (электропроводность менее $0,1 \text{ мСм} \cdot \text{м}^{-1}$ и удельное сопротивление более $1 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ при 25°C).

Рекомендуется использовать воду из системы очистки, обеспечивающей получение деионизированной воды с удельным сопротивлением более $18 \text{ МОм} \cdot \text{см}$.

7.2 Азотная кислота (HNO_3) концентрированная с плотностью ρ приблизительно $1,42 \text{ г/см}^3$ и массовой концентрацией приблизительно 70%.

Массовая концентрация ртути должна быть менее $0,002 \text{ мг/дм}^3$.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ - Концентрированная азотная кислота является коррозионно-активным и сильно окисляющим соединением, а пары азотной кислоты вызывают раздражение. Следует избегать контакта кислоты с кожей и глазами, а также вдыхания ее паров. Проводить работы с концентрированной азотной кислотой (растворение пробы) следует в открытых сосудах в вытяжном шкафу, используя подходящие средства индивидуальной защиты (перчатки, защитную маску или защитные очки и др.).

7.3 Азотная кислота, разбавленная в соотношении 1:9.

Для приготовления раствора в мерную колбу с одной отметкой вместимостью 1000 см^3 (8.3.1.4) добавляют сначала приблизительно 700 см^3 воды (7.1), а затем осторожно приливают 100 см^3 концентрированной азотной кислоты (7.2) и перемешивают круговыми движениями. Охлаждают, доводят до отметки водой, закрывают пробкой и еще раз тщательно перемешивают.

7.4 Соляная кислота (HCl) концентрированная с плотностью ρ приблизительно $1,18 \text{ г/см}^3$ и массовой концентрацией приблизительно 36%.

Массовая концентрация ртути должна быть менее $0,002 \text{ мг/дм}^3$.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ - Концентрированная соляная кислота является коррозионно-активным соединением, а пары соляной кислоты вызывают раздражение. Следует избегать контакта кислоты с кожей и глазами, а также вдыхания ее паров. Проводить работы с концентрированной соляной кислотой следует в открытых сосудах в вытяжном шкафу, используя подходящие средства индивидуальной защиты (перчатки, защитную маску или защитные очки и др.). В связи с высоким давлением паров над раствором, при приготовлении соляной кислоты и ее водных растворов следует избегать возрастания давления в закупоренных колбах.

7.5 Азотная и соляная кислоты, разбавленные в соотношении 1:1:23.

Для приготовления в мерную колбу с одной отметкой вместимостью 1000 см^3 (8.3.1.4) добавляют сначала приблизительно 700 см^3 воды (7.1), а затем осторожно приливают по 40 см^3 концентрированной азотной кислоты (7.2) и концентрированной соляной кислоты (7.4) и перемешивают круговыми движениями. Охлаждают, доводят до отметки водой, закрывают пробкой и еще раз тщательно перемешивают.

Примечание - Этот реагент необходим только для анализа проб, отобранных сорбционной трубкой.

7.6 Азотная и соляная кислоты, разбавленные в соотношении 2:2:21.

Для приготовления в мерную колбу с одной отметкой вместимостью 1000 см³ (8.3.1.4) добавляют сначала приблизительно 700 см³ воды (7.1), а затем осторожно приливают по 80 см³ концентрированной азотной кислоты (7.2) и концентрированной соляной кислоты (7.4) и перемешивают круговыми движениями. Охлаждают, доводят до отметки водой, закрывают пробкой и еще раз тщательно перемешивают.

Примечание - Этот реагент необходим только для анализа проб, отобранных диффузионной кассетой.

7.7 Дигидрат хлорида олова (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Массовая концентрация ртути не должна превышать 10 мкг/кг.

Если перед применением хлорида олова (II) из его раствора удаляют ртутные загрязнения путем барботирования азотом или чистым воздухом, то допускается использовать реактив низкой чистоты.

7.8 Раствор хлорида олова (II) плотностью $\rho = 10$ г/дм³.

Отмеряют 10 г хлорида олова (II) (7.7) в мензурку объемом 500 см³ (8.3.1.1), добавляют 30 см³ соляной кислоты (7.4), накрывают крышкой из часового стекла и оставляют примерно на 15 мин до растворения. Затем переливают в мерную колбу с одной отметкой вместимостью 1000 см³ (8.3.1.4), разбавляют до отметки водой (7.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Раствор хранят не более недели.

7.9 Исходный стандартный раствор ртути плотностью $\rho = 1000$ мг/дм³.

Следует использовать аттестованные растворы, соблюдая указанный срок годности или рекомендуемый срок хранения.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ - Соединения ртути токсичны при попадании на кожу. При работе с растворами, содержащими соединения ртути, следует соблюдать осторожность.

При необходимости используют стандартные растворы с различным содержанием ртути. В таких случаях объемы раствора, используемого для приготовления рабочего стандартного раствора ртути А (7.10) и рабочего стандартного раствора ртути В (7.11), корректируют соответствующим образом.

7.10 Рабочий стандартный раствор ртути А плотностью $\rho = 10$ мг/дм³.

Отмеряют пипеткой 0,5 см³ исходного стандартного раствора ртути (7.9) и аккуратно переносят в мерную колбу с одной отметкой вместимостью 50 см³ (8.3.1.4). Затем добавляют 1 см³ концентрированной азотной кислоты (7.2), доводят до отметки водой (7.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Раствор хранят не более недели.

7.11 Рабочий стандартный раствор ртути В, $\rho = 1$ мг/дм³.

Отмеряют пипеткой 5 см³ рабочего стандартного раствора ртути А (7.10) и аккуратно переносят в мерную колбу с одной отметкой вместимостью 50 см³ (8.3.1.4). Добавляют 1 см³ концентрированной азотной кислоты (7.2), разбавляют до отметки водой (7.1), закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Раствор хранят не более недели.

7.12 Лабораторный моющий раствор.

Разбавляют лабораторное моющее средство, подходящее для очистки всего оборудования, водой (7.1) в соответствии с инструкциями изготовителя лабораторного и аналитического оборудования.

7.13 Аргон, подходящий для использования в атомно-абсорбционной спектрометрии холодного пара или атомно-флуоресцентной спектрометрии холодного пара в соответствии с инструкциями изготовителя

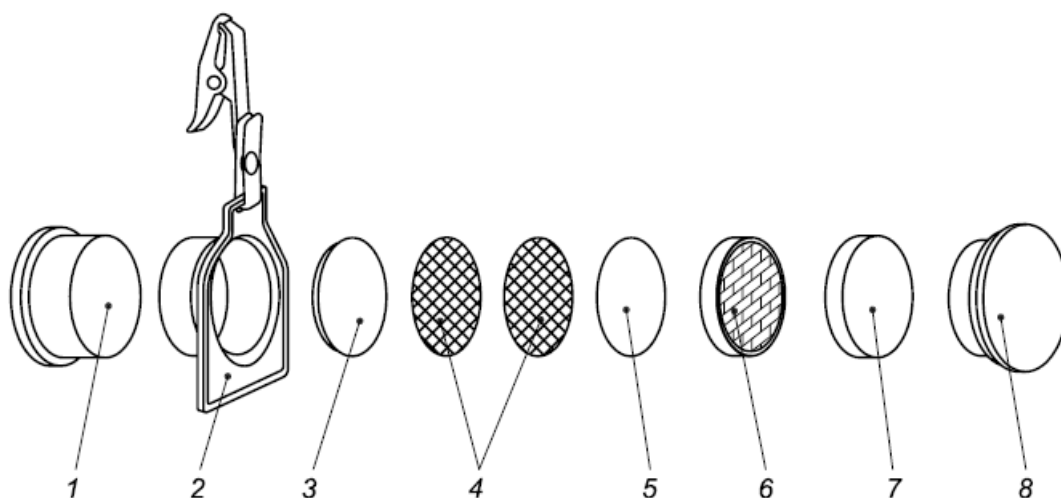
спектрометра.

8 Аппаратура

8.1 Оборудование для диффузионного отбора проб

8.1.1 Диффузионные кассеты, легкие, многоразовые, сконструированные таким образом, чтобы их можно было использовать с сорбционными капсулами (8.1.2) для диффузионного отбора паров ртути (см. 10.3.1).

Примечание - Диффузионные кассеты, подходящие для отбора проб паров ртути, доступны на рынке ([22], [23]). Устройство этих кассет проиллюстрировано схемой на рисунке 1.



1 - уплотнительная крышка; 2 - корпус пробоотборника; 3 - лицевая пробоотборная пластина; 4 - пластины с ситами для частиц; 5 - О-образное кольцо; 6 - сорбционная капсула; 7 - пластина из вспененного материала; 8 - отсоединяемая задняя крышка

Рисунок 1 - Диффузионная кассета для отбора проб ртути

8.1.2 Сорбционные капсулы, подходящие для отбора проб паров ртути при использовании диффузионных кассет (8.1.1), содержащие 800 мг сорбента Hydrar (Anasorb С 300), поставляемые в герметичных пластиковых пакетах, которые можно повторно герметизировать после отбора проб во избежание проникновения загрязнений во время транспортировки и хранения.

Примечание 1 - Наименование Hydrar ранее было присвоено сорбенту, используемому в диффузионных кассетах и сорбционных трубках для улавливания паров ртути. Hydrar представляет собой гранулы гопкалита (смесь оксидов меди и марганца), нанесенного на керамическую подложку. Он производится компанией Carus под торговой маркой Carulite 300 в первую очередь для использования в качестве промышленного катализатора. Компания SKC использует Carulite 300 в своих диффузионных кассетах и сорбционных трубках после измельчения до подходящего размера сита, и в настоящее время этот сорбент носит название Anasorb С 300¹⁾.

¹⁾ Anasorb С 300 является торговым наименованием продукции, поставляемой компанией SKC Inc. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО названной продукции. Может быть использована эквивалентная продукция при подтверждении получения аналогичных результатов.

Показано, что гопкалит обладает необратимым сродством к ртути и является подходящим сорбентом для отбора проб паров ртути в воздухе ([20], [21]). Гопкалит полностью растворяется смесью азотной и соляной

кислот, используемой при растворении пробы (см. 11.4.1), с получением прозрачного сине-зеленого раствора. Однако после обработки Anasorb кислотами остается нерастворимый остаток от керамической подложки, в результате чего образуется молочная суспензия. Этот осадок следует удалить перед анализом центрифугированием или фильтрацией.

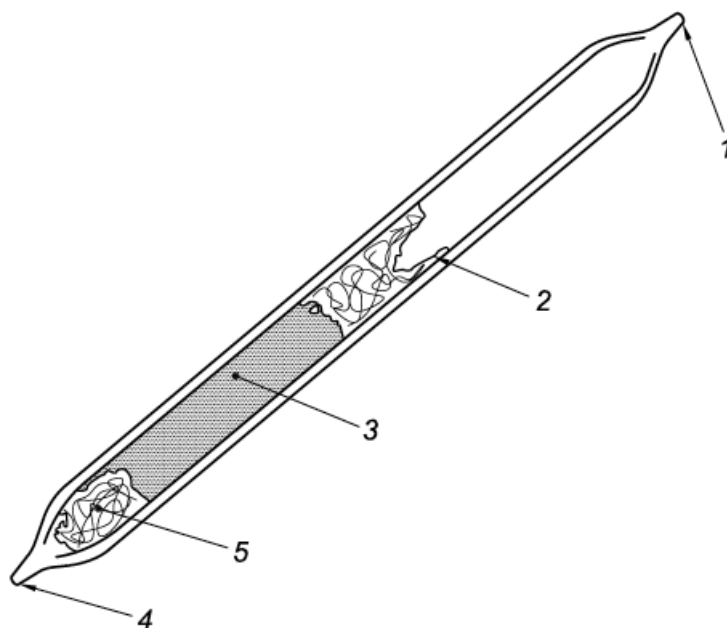
Примечание 2 - Пары ртути попадают внутрь диффузионной кассеты путем принудительно контролируемой диффузии. Затем они полностью поглощаются сорбентом Anasorb С 300, находящимся в сорбционной капсуле. В этом случае не требуется использование насоса. Пробоотборник может быть очищен и использован повторно с новой сорбционной капсулой.

Примечание 3 - Могут быть использованы аналогичные диффузионные кассеты и соответствующие сорбционные капсулы, наполненные Anasorb С 300 или аналогичным сорбентом, если доказано, что они позволяют получить эквивалентные результаты.

8.2 Оборудование для отбора проб с насосом

8.2.1 Сорбционные трубки, стеклянные, имеющие секцию, заполненную 200 мг или 500 мг Anasorb С 300, запаянные пламенем на обоих концах, с пластиковой крышкой на конце, предназначенные для отбора проб паров ртути с использованием насоса (см. 10.4.1.1.1 и 10.4.1.1.3).

Примечание 1 - На рынке доступны два типа сорбционных трубок, наполненных сорбентом Anasorb С 300 ([24], [25]). Стандартные трубки меньшего размера (обычно длиной 70 мм) имеют внешний диаметр 6 мм и внутренний диаметр 4 мм и содержат 200 мг гранулированного сорбента Anasorb С 300, удерживаемого в трубке с помощью небольших пробок из стекловаты. Трубки большего размера (длиной 110 мм) имеют внешний диаметр 8 мм и внутренний диаметр 6 мм. Они содержат 500 мг сорбента Anasorb С 300 и предназначены для отбора проб при более высоких значениях расхода воздуха, для измерения более низких массовых концентраций ртути или для более коротких периодов отбора проб (менее 1 ч). Конструкция этих сорбционных трубок показана на рисунке 2. Могут быть использованы другие сорбционные трубки, наполненные Anasorb С 300 или аналогичным сорбентом, если доказано, что они позволяют получить эквивалентные результаты.



1 - запаянный пламенем конец трубки, через который проходит отбираемый воздух после отламывания стеклянного кончика; 2 - пружинный зажим из металлической проволоки, удерживающий пробку из стекловаты; 3 - сорбент Anasorb С 300; 4 - запаянный пламенем конец трубки, к которому присоединяют насос после отламывания стеклянного кончика; 5 - пробка из стекловаты

Рисунок 2 - Сорбционная трубка для отбора проб ртути

Примечание 2 - Сорбционные трубки, наполненные Anasorb С 300, содержат следовые количества ртути (см. 13.4), однако эта величина меньше, чем у сорбционных трубок, наполненных гопкалитом. Это понижает предел обнаружения метода и уменьшает минимальный отбираемый объем пробы воздуха. К недостаткам Anasorb С 300 относят также его более рыхлую структуру, чем у гопкалита. Это означает, что при неаккуратном обращении он может рассыпаться до порошкообразного состояния, а в Anasorb С 300 низкого качества зачастую присутствует "мелкая фракция", что может приводить к уменьшению реально достижимых скоростей отбора проб вследствие засорения пробок из стекловаты внутри сорбционных трубок.

8.2.2 Держатели сорбционной трубки, подходящие к сорбционным трубкам (см. 8.2.1), сконструированные таким образом, чтобы внутренняя поверхность имела минимальный контакт с отбираемым воздухом для уменьшения риска потерь абсорбирующей поверхностью паров ртути, а также чтобы присоединение трубки к держателю не приводило к возникновению утечек отбираемого воздуха.

8.2.3 Узлы сорбционной трубки с предварительным фильтром, состоящие из фильтра из кварцевого волокна (см. 8.2.6), установленного в пластиковую пробоотборную кассету (см. 8.2.4) или подходящий пробоотборник, подсоединенные к входному отверстию сорбционной трубки (см. 8.2.1) посредством пластикового шланга из инертного материала минимальной возможной длины, например из политетрафторэтилена (ПТФЭ) или модифицированного поливинилхлорида. Используют для отбора проб паров ртути при наличии в воздухе высокого содержания взвешенных частиц (см. 10.4.1.1.1) или для отбора проб паров ртути и твердых частиц неорганических соединений ртути (см. 10.4.1.1.3).

Примечание - Узел сорбционной трубки с предварительным фильтром необходим только в том случае, если содержание твердых частиц в воздухе настолько высоко, что есть вероятность засорения пробок из стекловаты, удерживающих сорбент Anasorb С 300 в трубках (см. 10.4.1.1.1), или если предполагают, что твердые частицы неорганических соединений ртути составляют значительную часть (например, более 10%) от общего содержания паров ртути и твердых частиц неорганических соединений ртути в воздухе (см. 10.1.1.3).

8.2.4 Пробоотборные кассеты, изготовленные из пластика, одноразовые, для установки фильтров из кварцевого волокна (см. 8.2.6) в качестве узла сорбционной трубки с предварительным фильтром (см. 8.2.3) для отбора проб паров ртути в присутствии высокого содержания взвешенных в воздухе частиц (см. 10.4.1.1.1).

8.2.5 Пробоотборники, сконструированные для улавливания взвешенных в воздухе твердых частиц вдыхаемой фракции (как установлено в ИСО 7708) в соответствии с EN 13205, с возможностью установки в них фильтров из кварцевого волокна (см. 8.2.6) для отбора проб твердых частиц неорганических соединений ртути в присутствии ее паров (см. 10.4.1.1.2) или с возможностью установки узлов сорбционной трубки с предварительным фильтром из кварцевого волокна (8.2.3) для отбора проб паров ртути и твердых частиц неорганических соединений ртути (см. 10.4.1.1.3).

Пробоотборники следует по возможности изготавливать из электропроводящих материалов, поскольку пробоотборники, изготовленные из непроводящих материалов, обладают электростатическими свойствами, способными влиять на представительный отбор проб.

В случае осаждения частиц на внутренних поверхностях пробоотборника и появления сомнений в том, являются ли они частью пробы, следует ознакомиться с инструкцией по эксплуатации, предоставленной изготовителем пробоотборника.

Примечание 1 - Как правило, индивидуальные пробоотборники вдыхаемой фракции демонстрируют отличающиеся размерно-селективные характеристики при их использовании для стационарного отбора проб.

Примечание 2 - Некоторые пробоотборники вдыхаемой фракции улавливают фракции взвешенных частиц напрямую на фильтре, и в таких случаях любые твердые частицы, осевшие на внутренних поверхностях пробоотборника, не представляют интереса. Другие пробоотборники вдыхаемой фракции сконструированы таким образом, чтобы внутрь через входное отверстие (отверстия) попадали только частицы, соответствующие нормативам по вдыхаемой фракции, и в этом случае твердые частицы, осевшие на внутренних поверхностях пробоотборника, являются частью пробы. (Пробоотборники второго типа обычно

оснащены внутренней фильтрующей кассетой или картриджем, которые могут быть извлечены из пробоотборника, чтобы этот материал можно было включить в пробу.)

8.2.6 Фильтры из кварцевого волокна подходящего диаметра для использования в пробоотборных кассетах (см. 8.2.4) или пробоотборниках вдыхаемой фракции с эффективностью улавливания частиц не менее 99,5% и диффузионным диаметром 0,3 мкм (см. ИСО 7708:1995, подраздел 2.2).

Примечание - Фильтры из кварцевого волокна, как установлено в [4], обладают низкой поглотительной способностью к ртути и не поглощают ее пары из проб воздуха или саму ртуть из раствора пробы. Поэтому они пригодны для использования в качестве предварительных фильтров для улавливания твердых частиц неорганических соединений ртути. Для этих целей также успешно использовались фильтры на основе смеси сложных эфиров целлюлозы, однако при их анализе после улавливания твердых частиц неорганических соединений ртути необходимо следовать другой методике ([6]). В ранних исследованиях было показано ([26]), что при использовании фильтров из смеси сложных эфиров целлюлозы могут произойти значительные потери паров ртути, однако эти данные не подтвердились в более поздних исследованиях ([27]).

8.2.7 Насосы для отбора проб с регулируемой скоростью потока, обеспечивающие поддержание выбранного расхода (см. 10.4.1.1) с предельно допустимым отклонением от установленного значения $\pm 5\%$ в течение всего периода отбора проб (см. 10.4.1.2).

Примечание - Для поддержания расхода в пределах заданной скорости потока может потребоваться насос со стабилизацией потока.

Насос для индивидуального отбора проб должен предусматривать возможность крепления к одежде работника таким образом, чтобы в ходе отбора проб он не мешал обычной производственной деятельности работника. Расходомеры насоса должны быть калиброваны по первичному или вторичному эталону.

Насос должен как минимум иметь:

- автоматическое регулирование, обеспечивающее поддержание постоянной объемной скорости потока в случае изменения противодавления;
- индикатор неисправностей, который после завершения отбора проб показывает, что поток воздуха уменьшался или перекрывался во время отбора проб; либо автоматический выключатель, останавливающий насос, если поток уменьшается или прекращается;
- приспособление для регулировки скорости потока, чтобы ее можно было проводить с помощью специального инструмента (например, отвертки) или необходимых специальных знаний техники (например, программного обеспечения), для предотвращения случайной перерегулировки расхода во время отбора проб.

Желательно также наличие встроенного таймера.

Примечание - В [9] установлены следующие требования к характеристикам насосов для отбора проб:

- пульсация скорости потока не должна превышать 10%;
- установленная скорость потока не должна отклоняться более чем на $\pm 5\%$ от первоначального значения при увеличении противодавления;
- при температуре окружающего воздуха от 5°C до 40°C скорость потока, измеренная в рабочих условиях, не должна отклоняться более чем на $\pm 5\%$ от скорости, установленной при 20°C;
- время непрерывной работы должно составлять более 2 ч (желательно 8 ч);
- скорость потока должна оставаться в пределах $\pm 5\%$ первоначального значения в течение всего времени

непрерывной работы.

Если насос для отбора проб используют в условиях, отличающихся от тех, что установлены в [9], то необходимо обеспечить соответствие характеристик насоса приведенным требованиям. Например, при температуре окружающего воздуха ниже 0 °С может потребоваться поместить насос под одежду работника для сохранения тепла.

8.2.8 Расходомер портативный с погрешностью измерения объемного расхода (см. 10.4.1.1) в пределах $\pm 5\%$.

Калибровка расходомера должна быть проверена по первичному эталону. При необходимости (см. 10.2.2) регистрируют температуру и атмосферное давление, при которых проводили поверку расходомера.

Рекомендуется использовать расходомер с предельно допустимой погрешностью измерения объемной скорости потока не более $\pm 2\%$.

8.2.9 Вспомогательные приспособления и средства измерений

8.2.9.1 Гибкие шланги подходящего диаметра и длины для обеспечения герметичного соединения насоса с сорбционными трубками и/или пробоотборниками.

8.2.9.2 Пояса или ремни, с помощью которых насос для индивидуального отбора проб прикрепляют к одежде (за исключением тех случаев, когда насос достаточно мал и помещается в кармане работника).

8.2.9.3 Пинцеты с плоскими губками для установки и выемки фильтров и сорбционных капсул из пробоотборников.

8.2.9.4 Кассеты для транспортирования фильтров, используемые при необходимости для доставки проб в лабораторию для анализа.

8.2.9.5 Барометр для измерения атмосферного давления, при необходимости (см. 10.2).

8.2.9.6 Термометр со шкалой от 0 °С до 50 °С с ценой деления не более 1 °С для измерения температуры окружающей среды (при необходимости - см. 10.2).

В случае применения при температурах ниже нуля диапазон измерений температуры должен быть соответствующим образом увеличен.

8.3 Лабораторное оборудование

8.3.1 Стеклопосуда, изготовленная из боросиликатного стекла 3.3 и соответствующая требованиям ИСО 3585.

При анализе ртути предпочтительно подготовить комплект стеклянной посуды, чтобы избежать неполного удаления загрязнений ртутью с посуды во время очистки.

8.3.1.1 Химический стакан вместимостью 500 см³.

8.3.1.2 Пипетки с одной отметкой, соответствующие требованиям ИСО 648.

8.3.1.3 Мерные цилиндры вместимостью от 10 см³ до 1000 см³.

8.3.1.4 Мерные колбы с одной отметкой вместимостью от 50 см³ до 1000 см³, соответствующие требованиям ИСО 1042.

8.3.2 Центрифужные пробирки одноразовые с завинчивающимися или нажимными крышками, подходящие

для растворения проб (см. 11.3.1 и 11.4.1).

Пробирки должны иметь шкалу с метками и вместимость 25 см³, если анализируют пробу из сорбционной капсулы, и вместимость 50 см³, если анализируют пробу из сорбционной трубки. Погрешность шкалы не должна превышать $\pm 5\%$. Пробирки не должны содержать ртутных остатков. Следует убедиться, что пластик пробирок устойчив к воздействию используемых в анализе кислот и не влияет на извлечение ртути из заполненных сорбционных трубок.

Примечание - Если растворы пробы во время анализа должны быть отфильтрованы, то используемые пробирки не обязательно должны быть центрифужными.

8.3.3 Устройства мерные, приводимые в действие поршнем, соответствующие требованиям ИСО 8655-1 и испытанные в соответствии с ИСО 8655-6:

а) микродозаторы, соответствующие требованиям ИСО 8655-2, в качестве альтернативы пипеткам с одной отметкой, для приготовления стандартных растворов, калибровочных растворов и разбавления проб;

б) дозаторы химические, соответствующие требованиям ИСО 8655-5, для дозирования кислот.

8.3.4 Оборудование для резки стекла, для вскрытия сорбционных трубок.

8.3.4.1 Специальное приспособление, имеющееся в продаже, для отрезания герметичных концов сорбционных трубок и удержания образующихся осколков стекла. В качестве альтернативы можно использовать нож для резки стекла.

8.3.4.2 Роликовый стеклорез, предназначенный для надрезания стеклянных трубок, для вскрытия сорбционных трубок. В качестве альтернативы можно использовать нож для резки стекла.

Желательно наличие прорезиненных вставок для более безопасного вскрытия стеклянных трубок.

8.3.5 Водяная баня термостатируемая с возможностью поддержания температуры на уровне приблизительно 50°С (см. 11.3.1.3 и 11.4.1.5).

8.3.6 Центрифуга, оснащенная бакет-роторами, подходящими для использования с центрифужными пробирками (см. 8.3.2).

8.3.7 Аналитические весы с возможностью взвешивания с точностью $\pm 0,1$ мг.

8.3.8 Одноразовые перчатки, непроницаемые для жидкости и газа, для предотвращения загрязнения и защиты рук от контакта с токсичными и едкими веществами. Подходят перчатки из ПВХ.

8.3.9 Пинцет заостренный и/или игла, или короткий отрезок проволоки, или любые другие подходящие инструменты для удаления пробок стекловаты из сорбционных трубок и защитных экранов из сорбционных капсул.

8.3.10 Фильтровальные полипропиленовые воронки размером, подходящим для переноса смывов с внутренних поверхностей пробоотборника (см. 8.2.5) в центрифужную пробирку (см. 8.3.2) (при необходимости - см. 11.4.1.4).

8.4 Аналитическое оборудование

8.4.1 Спектрометр по 8.4.1.1 или 8.4.1.2.

8.4.1.1 Атомно-абсорбционный спектрометр, оснащенный ртутной лампой с полым катодом, безэлектродной газоразрядной лампой или ртутно-кварцевой лампой низкого давления.

8.4.1.2 Атомно-флуоресцентный спектрометр, предназначенный для анализа ртути.

Примечание - Атомно-флуоресцентные спектрометры, используемые для анализа ртути, обычно являются частью специализированных систем, предназначенных исключительно для анализа ртути, или систем двойного назначения, предназначенных для анализа ртути и гидридобразующих элементов, таких как мышьяк, сурьма, селен и др.

8.4.2 Установка для генерирования холодного пара ртути по 8.4.2.1 или 8.4.2.2 с соответствующими средствами измерений.

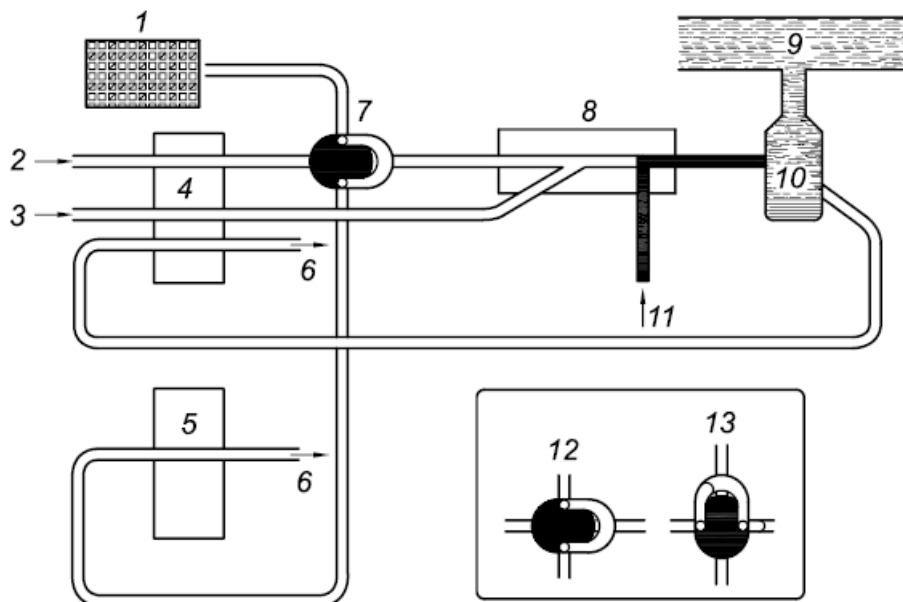
8.4.2.1 Проточно-инжекционная система (см. рисунок 3) для получения холодного пара ртути, эксплуатируемая в соответствии с инструкциями изготовителя и включающая в себя:

- a) емкости для раствора хлорида олова (II) и холостого раствора кислоты;
- b) многоканальные перистальтические насосы, оснащенные подходящими устойчивыми к кислой среде трубками;
- c) автоматический дозатор проб для введения анализируемого раствора;
- d) инертный впускной клапан с электромагнитным или пневматическим приводом для введения воспроизводимого объема анализируемого раствора в поток холостого раствора кислоты;
- e) резервуар, изготовленный из химически инертного материала, для смешивания холостого раствора кислоты или анализируемого раствора, раствора хлорида олова (II) и потока инертного газа;
- f) реакционную спираль (необязательно);
- g) газожидкостный сепаратор с входом для потока реакционной жидкости и выходами для отработанной жидкости и продувочного газа вместе с газообразными продуктами реакций.

Схематическое изображение типовой системы приведено на рисунке 3.

8.4.2.2 Система генерирования холодного пара ртути с постоянным потоком (см. рисунок 4) или дискретно-инжекционная (см. рисунок 5), установленная и эксплуатируемая в соответствии с инструкциями изготовителя и включающая в себя:

- a) емкости для раствора хлорида олова (II) и холостого раствора кислоты;
- b) автоматический дозатор проб для введения анализируемого раствора (необязательно);
- c) инертный впускной клапан(ы) с электромагнитным или пневматическим приводом для обеспечения смешивания пробы и потока холостого раствора кислоты (необязательно);
- d) многоканальные перистальтические насосы, оснащенные подходящими устойчивыми к кислой среде трубками;
- e) резервуар, изготовленный из химически инертного материала, для смешивания холостого раствора кислоты или анализируемого раствора, раствора хлорида олова (II) и потока инертного газа;
- f) реакционную спираль (необязательно);
- g) газожидкостный сепаратор с подходящим входом для взаимодействия потока жидкости и инертного продувочного газа и выходами для отработанной жидкости и продувочного газа вместе с газообразными продуктами реакций.

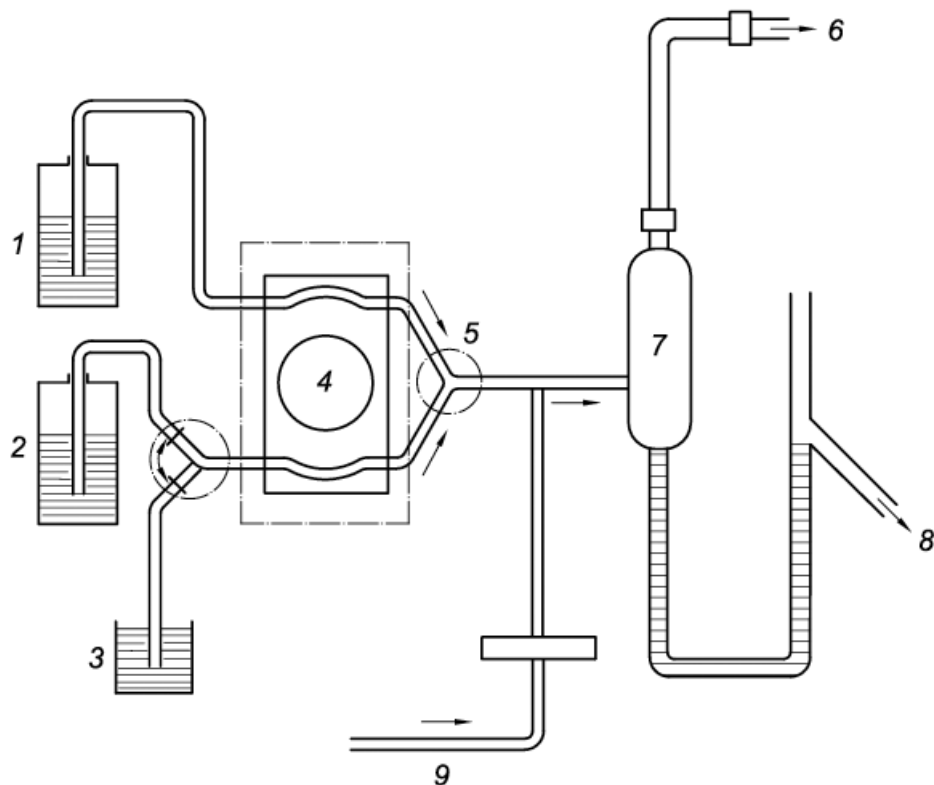


1 - автоматический дозатор проб; 2 - холостой раствор кислоты; 3 - SnCl_2 ; 4 - насос 1; 5 - насос 2; 6 - слив отработанных реактивов; 7 - проточно-инжекционный (ПИ) клапан с пробоотборной петлей (см. схемы в рамке для пояснения позиций клапана); 8 - резервуар для смешивания; 9 - измерительная ячейка ААС; 10 - газожидкостный сепаратор; 11 - поток аргона; 12 - ПИ-клапан в положении заполнения; 13 - ПИ-клапан в положении впрыска

Рисунок 3 - Схематическое изображение типичной проточно-инжекционной системы ААС холодного пара

Проточно-инжекционные и дискретно-инжекционные системы требуют меньшего объема анализируемого раствора, чем система с постоянным потоком. Следовательно, их применение предпочтительнее, поскольку объем анализируемого раствора ограничен. К тому же показания значений содержания ртути в системах ААС и АФС холодного пара с постоянным потоком могут быть низкими для стабилизации.

Примечание 1 - Как в проточно-инжекционных системах, так и в дискретно-инжекционных системах объем пробы вводят в поток холостого раствора кислоты, что приводит к тому, что кривая выходного сигнала атомного спектрометра проходит через максимум (см. рисунки 6 и 7). В проточно-инжекционных системах вводимый объем пробы определен объемом пробоотборной петли. В дискретно-инжекционных системах вводимый объем пробы регулируют отрезком времени, на который переключают клапан для ввода пробы.

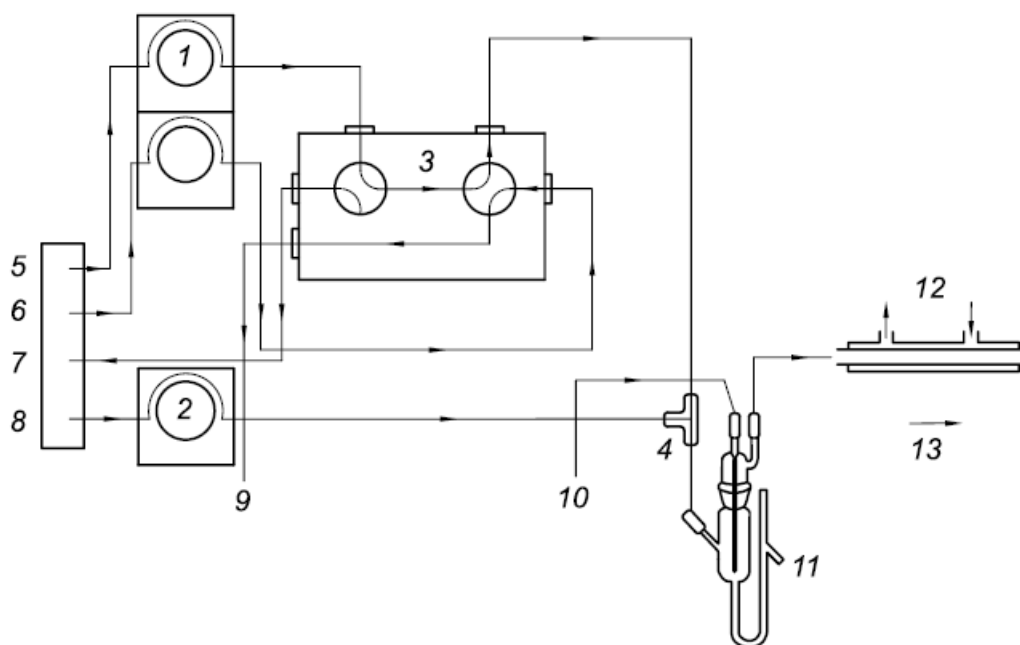


1 - SnCl_2 ; 2 - холостой раствор кислоты; 3 - проба; 4 - насос; 5 - резервуар для смешивания; 6 - измерительная ячейка ААС; 7 - газожидкостный сепаратор; 8 - слив отработанных реактивов; 9 - поток аргона
Рисунок 4 - Схематическое изображение типичной системы ААС холодного пара с постоянным потоком

Примечание 2 - Все системы генерирования холодного пара ртути с постоянным потоком работают по одному принципу, однако расположение труб различно. В частности, в конфигурации некоторых систем генерирования гидридов с постоянным потоком отсутствует переключающий клапан(ы), и холостой раствор кислоты и анализируемый раствор непрерывно перекачиваются в дополнительный резервуар для смешивания, расположенный перед резервуаром для хлорида олова (II). В этих случаях в результате получают ступенчатое изменение кривой выходного сигнала атомного спектрометра (см. рисунок 8).

Примечание 3 - Системы генерирования холодного пара ртути обычно выполняют двойную функцию и используются также в качестве систем генерирования гидридов для определения таких элементов, как мышьяк и сурьма. В этих случаях в качестве восстановителя обычно применяют тетрагидроборат натрия, а не хлорид олова (II). Даже остаточное количество борогидрида натрия отрицательно влияет на работу систем генерирования холодного пара ртути, в которых используют хлорид олова (II). Аналогичным образом даже

следовое количество иодида из иодида калия, используемого в качестве предварительного восстановителя для восстановления арсената до арсенита, будет образовывать комплекс с ртутью с последующим образованием HgI_4^{2-} , который не реагирует с кислым хлоридом олова (II). Поэтому в качестве меры предосторожности при использовании одной системы для разных восстановителей берут разные газожидкостные сепараторы и трубки, подводящие восстановители.



1 - насос 1; 2 - насос 2; 3 - клапаны для ввода пробы (работающие одновременно) - показаны в положении пропускания потока холостого раствора; 4 - резервуар для смешивания; 5 - холостой раствор кислоты; 6 - раствор пробы; 7 - восстановленный холостой раствор; 8 - $SnCl_2$; 9 - слив отработанных реактивов; 10 - поток аргона; 11 - газожидкостный сепаратор; 12 - вход/выход осушенного газа; 13 - направление к измерительной ячейке АФС

Рисунок 5 - Схематическое изображение типичной дискретно-инжекционной системы АФС холодного пара

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ - Пары ртути формируются при взаимодействии растворов, содержащих ртуть, с хлоридом олова (II). Эти пары очень токсичны, но обычно образуются в очень малых количествах. Во всех случаях во избежание возможности воздействия паров ртути необходимо, чтобы используемый контейнер для слива жидких отходов был оборудован эффективной местной вытяжной вентиляцией для предотвращения попадания любых газов, выделяющихся из отработанных реактивов, в общую лабораторную среду.

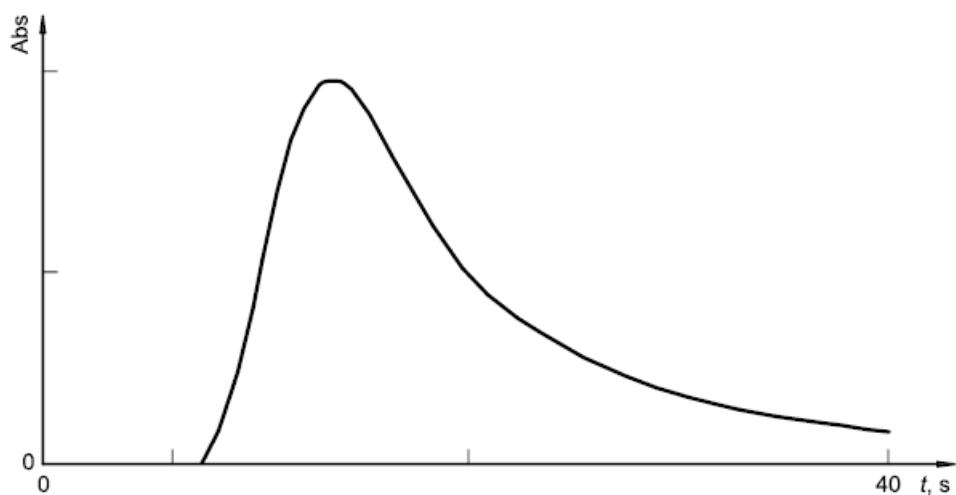


Рисунок 6 - Типичная кривая выходного сигнала проточно-инжекционной системы ААС холодного пара (см. рисунок 3)

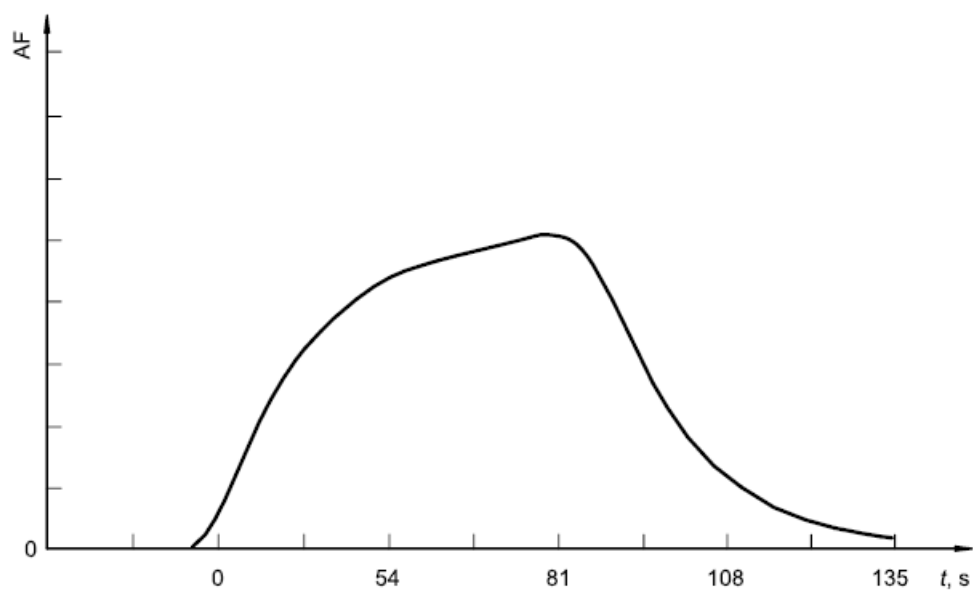
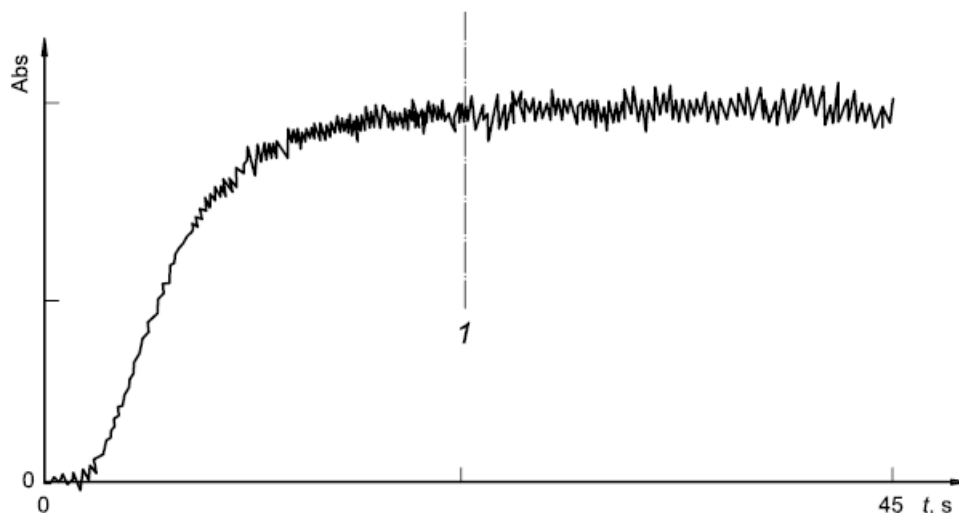


Рисунок 7 - Типичная кривая выходного сигнала дискретно-инжекционной системы АФС холодного пара (см. рисунок 5)



1 - начало интегрирования

Рисунок 8 - Типичная кривая выходного сигнала системы АФС холодного пара с постоянным потоком (см. рисунок 5)

8.4.3 Измерительная ячейка спектрометра из оксида кремния или кварца с возможностью электрического нагрева до 100°C для предотвращения конденсации водяных паров на окошках, вмонтированных в местах прохождения пучка света в атомно-абсорбционном или атомно-флуоресцентном спектрометре.

Примечание 1 - Измерительные ячейки обычно встроены в измерительную систему атомно-флуоресцентного спектрометра.

Примечание 2 - В некоторых системах генерирования холодного пара распыленные частицы из газожидкостных сепараторов попадают в измерительную ячейку с потоком аргона. В случае атомно-абсорбционной системы это отрицательно сказывается на стабильности отклика системы и повреждает кварцевые ячейки. Потенциальной проблемы можно избежать, вставив мембранный фильтр из ПТФЭ в трубки, идущие от газожидкостного сепаратора к измерительной ячейке. В качестве альтернативы можно использовать трубку, содержащую гранулы осушителя для удаления капель воды в потоке аргона. В случае атомно-флуоресцентной установки важно, чтобы газ, поступающий в измерительную ячейку, не содержал водяного пара, иначе атомная флуоресценция ртути будет погашена. Для осушки газа, поступающего в измерительную ячейку, обычно используют трубку, содержащую гранулы осушителя или же водонепроницаемую мембрану ([1]), контактирующую с потоком сухого инертного газа.

9 Оценка воздействия на работника

9.1 Основные положения

Положения настоящего стандарта относятся к индивидуальному и стационарному отборам проб. Положения по разработке стратегии проведения измерений и оценки полученных результатов измерений приведены в соответствующих международных, европейских или национальных стандартах (например, [19], [37], [38] и т.д.).

9.2 Индивидуальный отбор проб

Воздействие ртути на работников обычно определяют путем индивидуального отбора проб, поскольку содержание ртути и твердых частиц неорганических соединений ртути в зоне дыхания может отличаться от их фоновое содержание в воздухе рабочей зоны.

9.3 Стационарный отбор проб

Стационарный отбор проб проводят при необходимости для оценки воздействия паров ртути на работников в ситуациях, когда невозможно провести индивидуальный отбор проб, для анализа фоновое содержания паров ртути и твердых частиц неорганических соединений ртути в воздухе рабочей зоны, для проверки эффективности вентиляции или других инженерно-технических средств контроля, а также чтобы охарактеризовать или локализовать источник выделения паров ртути.

9.4 Выбор условий и модели измерений

9.4.1 Общие положения

9.4.1.1 Пробы следует отбирать таким образом, чтобы не нарушить рабочую активность работника и обеспечить получение представительных проб в нормальных рабочих условиях, совместимых с методом анализа.

9.4.1.2 При выборе способа отбора проб следует принимать во внимание практические вопросы, а именно особенность цели измерений, периодичность и продолжительность специфической трудовой деятельности.

9.4.2 Предварительные измерения изменения массовой концентрации во времени и/или пространстве

Предварительные измерения 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 повышенного воздействия веществ и для установления продолжительности и частоты отбора проб при измерениях, проводимых для сравнения с предельными значениями. Может быть определено местоположение источников загрязняющих веществ и оценена эффективность вентиляции или других инженерно-технических средств контроля (см. [14]).

9.4.3 Скрининговые измерения усредненной по времени массовой концентрации и измерения в наихудшем случае

9.4.3.1 Скрининговые измерения усредненной по времени массовой концентрации проводят для получения приблизительных данных об уровне воздействия, на основании которой делают вывод о существовании проблемы и ее серьезности. По результатам исследования также определяют, является ли воздействие значительно ниже или выше предельного значения (см. [14]).

9.4.3.2 Скрининговые измерения усредненной по времени массовой концентрации обычно проводят на начальных этапах наблюдений для оценки эффективности мер контроля. Отбор проб может быть проведен во время характерной рабочей активности для получения информации об уровне и профиле воздействия либо для наихудшего случая.

Примечание - Результаты скринингового измерения усредненной по времени массовой концентрации позволяют идентифицировать рабочие операции, во время которых происходит максимальное воздействие. Такие операции рассматривают как наихудший случай воздействия (см. [19], подпункт 5.2.3.2).

9.4.4 Измерения вблизи источника загрязняющих веществ

Измерения вблизи источника загрязняющих веществ проводят для получения информации относительно его местоположения и интенсивности. На основании результатов совместно с другими данными можно исключить потенциальный источник загрязняющих веществ, как вносящий несущественный вклад в общее воздействие (см. [14]).

9.4.5 Измерения для сравнения с предельными значениями и периодические измерения

9.4.5.1 Измерения для сравнения с предельными значениями

9.4.5.1.1 Измерения для сравнения с предельными значениями проводят для получения точной и достоверной информации или прогнозирования усредненной по времени массовой концентрации определенного химического вещества во вдыхаемом воздухе (см. [14]).

9.4.5.1.2 При проведении измерений для сравнения с предельными значениями для кратковременного воздействия время отбора проб должно по возможности максимально соответствовать регламентированному периоду, составляющему обычно 15 мин, но оно может составлять от 5 до 30 мин.

9.4.5.1.3 При проведении измерений для сравнения с предельными значениями для длительного воздействия пробы следует отбирать по возможности в течение всей рабочей смены либо в течение нескольких характерных рабочих операций (см. 10.3.1.2 и 10.4.1.2.2).

Примечание - Наиболее точную оценку длительного воздействия получают при отборе проб в течение всей рабочей смены, однако часто это бывает практически не осуществимо.

9.4.5.2 Периодические измерения

Периодические измерения проводят для определения изменений условия воздействия с момента предшествующих измерений, для сравнения с предельными значениями или оценки эффективности мер безопасности (см. [14]).

10 Отбор проб

10.1 Выбор методики отбора проб

10.1.1 Измерение содержания паров ртути

Если результаты измерения необходимы для сравнения с предельными значениями паров ртути или всей неорганической ртути (пары ртути и твердые частицы неорганических соединений) и известно, что в рабочей зоне не работают с твердыми частицами неорганических соединений ртути и они не образуются в ходе технологических процессов, то для улавливания проб паров ртути используют методику отбора проб с использованием либо диффузионных кассет (см. 10.3), либо сорбционных трубок (см. 10.4.1.1.1). В приложении А приведены преимущества и недостатки обоих методов.

10.1.2 Определение твердых частиц неорганических соединений ртути

Если результаты измерения необходимы для сравнения с предельными значениями твердых частиц неорганических соединений ртути или всей неорганической ртути (пары ртути и твердые частицы неорганических соединений) и известно, что в рабочей зоне не используют ртуть в чистом виде и в ходе технологического процесса не образуются ее пары, то для отбора и анализа проб применяют методику, установленную в 10.4.1.1.2.

10.1.3 Определение содержания паров ртути и твердых частиц неорганических соединений ртути

Если в исследуемом воздухе в значительном количестве могут присутствовать и пары ртути, и твердые частицы неорганических соединений ртути, то для отбора паров ртути и твердых частиц неорганических соединений ртути применяют методику отбора проб в сорбционную трубку с использованием предварительного фильтра (см. 10.4.1.1.3). Затем анализируют сорбционную трубку и фильтр по отдельности или вместе, в зависимости от того, требуются ли результаты для сравнения с отдельными предельными значениями для ртути и неорганических соединений ртути или с предельным значением для всей неорганической ртути (ртуть и неорганические соединения ртути).

Примечание - Предварительный фильтр не нужен, если можно ожидать, что твердые частицы

неорганических соединений ртути составят небольшую часть (например, менее 10%) от суммарного содержания паров ртути и частиц неорганических соединений ртути в воздухе (см. примечание в 10.4.1.1.3).

10.2 Учет влияния температуры и давления

10.2.1 Влияние температуры и давления на скорость отбора воздуха диффузионных кассет

Скорость отбора пробы в диффузионных кассетах сравнительно мало зависит от температуры и давления. Тем не менее поправки скорости отбора воздуха на температуру и давление могут повысить точность анализа при их экстремальных значениях. В каждой отдельной ситуации необходимо рассматривать, является ли разница между температурой и давлением, указанными изготовителем диффузионной кассеты как приемлемые, и температурой и давлением во время отбора проб достаточно значительной для того, чтобы обосновать введение поправки, например если погрешность может превышать $\pm 5\%$ (см. В.1). При необходимости введения поправки измеряют и записывают температуру окружающей среды и атмосферное давление в начале и в конце отбора проб (см. 10.3.4.1 и 10.3.4.2). Затем вычисляют скорость забора воздуха с поправкой на температуру и давление в соответствии с В.1.

10.2.2 Влияние температуры и давления на объемную скорость потока в методе отбора проб с использованием насоса

Данные о зависимости от температуры и давления объемного расхода, измеряемого расходомером (см. 8.2.8), приведены в его руководстве по эксплуатации. Если температура окружающей среды и давление во время калибровки расходомера и в течение периода отбора проб значительно различаются, то возможно введение поправки (например, если погрешность может превышать $\pm 5\%$ - см. В.2). При необходимости введения поправки измеряют и записывают температуру окружающей среды и атмосферное давление, при которых была проверена калибровка расходомера (см. 8.2.8), а также в начале и в конце отбора проб (см. 10.4.4.1 и 10.4.4.3). Затем вычисляют объемный расход с поправкой на температуру и давление в соответствии с В.2.

10.2.3 Представление результатов измерений

Определяют необходимость приведения полученных значений содержания ртути в воздухе к стандартным условиям (например, в случае больших высот над уровнем моря). Если это необходимо, то измеряют и регистрируют атмосферное давление и температуру воздуха в начале и в конце отбора проб (см. 10.3.4.1 и 10.3.4.2 или 10.3.4.1 и 10.3.4.3) и, следуя процедуре, приведенной в В.3, рассчитывают поправку к вычисленному в 12.2.1 значению массовой концентрации ртути.

Примечание - Массовую концентрацию ртути в воздухе обычно определяют при реальных условиях окружающей среды (температуре, давлении) в рабочей зоне во время отбора проб.

10.3 Диффузионный отбор проб

10.3.1 Выбор и применение диффузионных кассет

10.3.1.1 Отбор проб паров ртути

Для улавливания проб воздуха с целью проведения последующего измерения индивидуального воздействия паров ртути или определения их фоновое содержание используют диффузионные кассеты (см. 8.1.1).

10.3.1.2 Продолжительность отбора проб

Продолжительность отбора проб выбирают таким образом, чтобы она соответствовала задаче измерения (см. 9.4) и была достаточной для определения ртути с допустимой неопределенностью. Пробы следует отбирать в течение всей рабочей смены, если это осуществимо практически, но в любом случае период отбора проб должен превышать 6 ч (см. 13.6.1).

10.3.1.3 Обращение с пробами

Для минимизации рисков повреждения или загрязнения все манипуляции с сорбционными капсулами (см. 8.1.2) следует проводить только пинцетом с плоскими губками (см. 8.2.9.3) в чистой зоне с минимальным содержанием паров ртути в воздухе.

10.3.2 Подготовка к отбору проб

10.3.2.1 Очистка диффузионных кассет

10.3.2.1.1 Распаковывают каждую диффузионную кассету (см. 8.1.1) и помещают все части, за исключением крепежной клипсы, двух полиэтиленовых пластин с ситами, удерживающего внутреннего металлического О-образного кольца и пластин из вспененного материала, в подходящий контейнер. Заливают его разбавленной 1:9 азотной кислотой (см. 7.3) и оставляют минимум на 1 ч.

10.3.2.1.2 Две полиэтиленовые пластины с ситами отдельно заливают разбавленной 1:9 азотной кислотой (см. 7.3) и оставляют минимум на 1 ч, чтобы обеспечить полное удаление остаточной пыли от Anasorb C 300, поскольку при повторном использовании диффузионной кассеты эти частицы могут улавливать пары ртути и препятствовать их попаданию в капсулу.

10.3.2.1.3 Все части диффузионной кассеты ополаскивают водой (см. 7.1) как минимум трижды и максимально быстро осушают. Собирают кассету без новой сорбционной капсулы или пластины из вспененного материала (см. рисунок 1). До повторного использования собранные кассеты хранят в очищенном от ртути месте.

10.3.2.2 Загрузка диффузионной кассеты сорбционной капсулой

10.3.2.2.1 Необходимое количество сорбционных капсул (см. 8.1.2) вынимают из пластиковых пакетов, в которых их поставляют, аккуратно отрезая один край каждого пакета. Все выпавшие из капсулы во время транспортирования частицы сорбента Anasorb C 3010 выбрасывают. Каждую сорбционную капсулу загружают в чистую диффузионную кассету (см. 10.3.2.1.3), размещая перед ней пластину с ситом, обращенным в сторону отбора проб (см. рисунок 1). Чистую пластину из вспененного материала устанавливают в задней части каждой кассеты и затем закрывают ее задней крышкой (см. рисунок 1). Каждый пробоотборник маркируют единственным образом и помещают в свой защитный чехол для предотвращения загрязнения. Пластиковые пакеты от сорбционных капсул оставляют для хранения в них проб после улавливания. Пробоотборник необходимо использовать в течение нескольких дней после размещения в нем сорбционной капсулы, поскольку уплотнительная крышка не может обеспечить полной герметизации.

10.3.2.2.2 Как минимум четыре неиспользованные сорбционные капсулы из той же партии, что используют для улавливания проб, сохраняют в нераспакованных пакетах. Их используют для приготовления градуировочных растворов (см. 11.3.2), чтобы матрица градуировочных растворов и раствора пробы совпадали.

10.3.2.3 Холостая проба для условий применения

10.3.2.3.1 Для отбора холостой пробы сохраняют как минимум одну неиспользованную диффузионную кассету (см. 10.3.2.2.1) из каждого подготовленного набора из десяти кассет при условии, что их не менее двух. На месте отбора, при транспортировании и хранении с этими кассетами обращаются так же, как с кассетами для отбора проб, за исключением самого процесса отбора проб.

Если применяют сорбционные капсулы из разных пакетов, то необходимо сохранить неиспользованные сорбционные капсулы из каждой партии для приготовления холостых проб для условий применения, при этом также необходимо зафиксировать номер партии каждой использованной сорбционной капсулы.

Примечание - Расхождение показаний массовой концентрации ртути, полученных с помощью сорбционных капсул из разных упаковок одной партии, незначительно.

10.3.3 Место отбора проб

10.3.3.1 Индивидуальный отбор проб

Диффузионную кассету вынимают из пластикового пакета и размещают в зоне дыхания работника, максимально близко к его рту и носу, например прикрепляют к лацкану пиджака или воротнику. Положение диффузионной кассеты должно исключать возможность сбить ее или загрязнить жидкой ртутью.

10.3.3.2 Стационарный отбор проб (отбор проб в определенной зоне)

10.3.3.2.1 Если стационарный отбор проб проводят для оценки фоновое содержание ртути в рабочей зоне, то выбирают место отбора проб, достаточно удаленное от рабочих процессов, чтобы ртуть, выделяемая стационарными источниками, напрямую не влияла на результаты измерений. Диффузионную кассету вынимают из пластикового пакета и закрепляют на стационарной или любой другой подходящей конструкции, чтобы контролировать фоновое содержание ртути в воздухе на высоте дыхания человека.

10.3.3.2.2 При отсутствии ветра (скорость воздуха менее 7,5 м/мин) применяют способ отбора проб с использованием сорбционных трубок (см. 10.4) или отмечают вероятность низких результатов (см. 13.7.3). В условиях сильного ветра (скорость движения воздуха превышает 230 м/мин) обеспечивают защиту от ветра посредством соответствующего экрана.

10.3.4 Отбор проб

10.3.4.1 Удаляют защитную крышку из диффузионной кассеты и регистрируют время начала отбора проб. При необходимости (см. 10.2.1 и 10.2.3) фиксируют температуру окружающей среды и атмосферное давление в начале отбора проб при помощи термометра (см. 8.2.9.6) и барометра (см. 8.2.9.5) соответственно.

10.3.4.2 В конце отбора проб (см. 10.3.1.2) возвращают на место защитную крышку, регистрируют время и вычисляют продолжительность периода отбора проб. При необходимости (см. 10.2.1 и 10.2.3) фиксируют температуру окружающей среды и атмосферное давление в конце отбора проб при помощи термометра (см. 8.2.9.6) и барометра (см. 8.2.9.5) соответственно.

10.3.4.3 Регистрируют все необходимые данные о пробе и процессе ее отбора (см. раздел 14).

10.3.5 Транспортирование проб

10.3.5.1 Вынимают сорбционную капсулу из кассеты, соблюдая все меры предосторожности, чтобы избежать загрязнения (см. 10.3.1.3), и помещают ее в пластиковый пакет, в который она была упакована на производстве. Запечатывают пакет вместе с этикеткой, предусмотренной изготовителем. На этикетке указывают номер пробы и другие важные данные.

10.3.5.2 Запечатанный пластиковый пакет с сорбционной капсулой (см. 10.3.5.1) транспортируют в лабораторию в контейнере, сконструированном таким образом, чтобы предотвратить повреждения пробы, и промаркированном так, чтобы обеспечить должное обращение с содержимым.

10.3.5.3 Следуют методике непрерывного документального учета, чтобы обеспечить прослеживаемость пробы во время транспортирования. Следят за тем, чтобы сопроводительная документация к пробам была пригодна для обеспечения цели документального учета (см., например, [28]).

10.3.5.4 Анализ проб следует выполнить в течение четырех недель после их отбора.

10.4 Отбор проб с применением насоса

10.4.1 Предварительная подготовка

10.4.1.1 Выбор и применение сорбционных трубок, предварительных фильтров и пробоотборников вдыхаемой фракции

10.4.1.1.1 Определение содержания паров ртути

Для измерения индивидуального воздействия паров ртути или фоновое содержание паров ртути в воздухе для улавливания проб используют способ отбора проб через сорбционную трубку (см. 8.2.1). Установка предварительного фильтра (см. 8.2.3) необходима только в том случае, если содержание твердых частиц в воздухе настолько высоко, что есть вероятность засорения пробок из стекловаты, удерживающих Anasorb C 300 в трубках. Сорбционные трубки используют при значениях расхода, рекомендованных изготовителем, - обычно 200 см³/мин для трубок, содержащих 200 мг сорбента, и 2 дм³/мин для трубок, содержащих 500 мг сорбента.

10.4.1.1.2 Определение твердых неорганических соединений ртути

При измерении индивидуального воздействия твердых неорганических соединений ртути или фоновое содержание твердых неорганических соединений ртути в воздухе для улавливания проб используют фильтры из кварцевого волокна (см. 8.2.6), установленные в пробоотборники вдыхаемой фракции (см. 8.2.5). Для улавливания взвешенных в воздухе частиц пробоотборник используют при установленном значении расхода и в соответствии с инструкциями изготовителя.

10.4.1.1.3 Определение содержания паров ртути и твердых частиц неорганических соединений ртути

При измерениях индивидуального воздействия паров ртути и твердых частиц неорганических соединений ртути или фоновое содержание паров ртути и твердых частиц неорганических соединений ртути в воздухе для улавливания проб используют сорбционные трубки (см. 8.2.1). Установка предварительного фильтра (см. 8.2.3) необходима только в том случае, если предполагают, что содержание твердых частиц неорганических соединений ртути составляет значительную часть (например, более 10%) от суммарного содержания паров ртути и твердых частиц неорганических соединений ртути в воздухе. В этом случае применение пробоотборника вдыхаемой фракции (см. 8.2.5) предпочтительнее пластиковой пробоотборной кассеты (см. 8.2.4), установленной в узле сорбционной трубки с предварительным фильтром. Сорбционные трубки используют при значениях расхода, рекомендованных изготовителем, - обычно 200 см³/мин для трубок, содержащих 200 мг сорбента, и 2 дм³/мин для трубок, содержащих 500 мг сорбента.

Предельные значения для твердых частиц неорганических соединений ртути обычно применяют к вдыхаемой фракции твердых частиц (см. ИСО 7708). В таких условиях в целях соблюдения национальных требований в узле сорбционной трубки с предварительным фильтром следует использовать пробоотборник вдыхаемой фракции. В случае отсутствия пробоотборника с расчетным расходом, совместимым с рекомендуемым изготовителем диапазоном расхода сорбционной трубки, необходимо отбирать отдельные пробы для определения паров ртути и твердых неорганических соединений ртути в соответствии с 10.4.1.1.1 и 10.4.1.1.2.

Примечание - Если сорбционные трубки используют без предварительных фильтров, то твердые частицы неорганических соединений ртути будут оседать на пробках из стекловаты, удерживающих сорбент, и на самом сорбенте. Хотя можно предположить, что эффективность улавливания твердых частиц неорганических соединений ртути сорбционными трубками достаточно высока, экспериментально это подтверждено не было. Кроме того, характеристики отбора проб взвешенных частиц с использованием сорбционных трубок неизвестны. Предельные значения для твердых частиц неорганических соединений ртути и общей неорганической ртути (ртуть и неорганические соединения ртути) обычно применяют к вдыхаемой фракции твердых частиц, как установлено в ИСО 7708. В таких условиях в целях соблюдения национальных требований сорбционные трубки должны выполнять функции пробоотборников вдыхаемой фракции, для чего они не предназначены. Учитывая эти два источника неопределенностей при отборе проб, допустимо анализировать сорбент и пробки из стекловаты для оценки общей массовой концентрации ртути в воздухе, при условии, что большая часть уловленной ртути находится в парообразном состоянии. В этом случае общее смещение метода отбора проб будет приемлемо мало.

10.4.1.2 Продолжительность отбора проб

10.4.1.2.1 Период отбора проб выбирают в соответствии с задачей измерения (см. 9.4), но он должен быть достаточно большим, чтобы обеспечить целевую неопределенность измерения. Например, вычисляют минимальный период отбора проб, необходимый для того, чтобы уловленное количество ртути превышало нижний предел рабочего диапазона метода анализа, в условиях, когда содержание ртути в исследуемом воздухе равно 0,1 предельного значения, по формуле

$$t_{\min} = \frac{m_{\text{low}}}{q_V \cdot 0,1 \cdot L},$$

где t_{\min} - минимальная продолжительность отбора проб, мин;

m_{low} - нижний предел (по массе) рабочего диапазона метода анализа, мкг;

q_V - заданный расход воздуха в пробоотборнике, см³/мин;

L - предельное значение (массовой концентрации), мг/м³.

10.4.1.2.2 Продолжительность отбора проб должна превышать 1 ч для сорбционных трубок, содержащих 200 мг сорбента, используемых при объемном расходе 200 см³/мин (см. 13.6.2). Если этот период недостаточен для достижения цели измерения, то используют сорбционные трубки, содержащие 500 мг сорбента, с расходом 2 дм³/мин (см. 8.2.1, примечание 1). В случае отбора проб вдыхаемой фракции продолжительность отбора может составлять всего 15 мин (см. 13.2).

10.4.1.2.3 Если предполагают высокое значение содержания взвешенных в воздухе твердых частиц, то выбирают не такой продолжительный период отбора проб ввиду риска заполнения частицами пробок из стекловаты, которые удерживают Anasorb C 300 в трубках, или устанавливают предварительный фильтр.

10.4.1.3 Обращение с пробками

Для снижения риска повреждения или загрязнения при использовании фильтров из кварцевого волокна (см. 8.2.6) и сорбционных трубок (см. 8.2.1) работают в чистом помещении с минимальным содержанием паров ртути в воздухе, а фильтры из кварцевого волокна берут только пинцетом с плоскими губками (см. 8.2.9.3).

10.4.2 Подготовка к отбору проб

10.4.2.1 Очистка пробоотборников вдыхаемой фракции

Перед использованием пробоотборника (см. 8.2.5) выполняют его очистку. Для этого пробоотборник разбирают, заливают составные части лабораторным моющим раствором (см. 7.12), после чего промывают водой (см. 7.1), вытирают абсорбирующей тканью и оставляют до полного высыхания перед повторной установкой.

Допускается использование лабораторной моечной машины.

10.4.2.2 Загрузка пробоотборника фильтром

При необходимости (см. 10.4.1.1) в пластиковые кассеты с фильтром (см. 8.2.4) или чистые пробоотборники вдыхаемой фракции (см. 10.4.2.1) устанавливают фильтры (см. 8.2.6). Каждый пробоотборник или кассету с фильтром маркируют с указанием их уникального идентификатора, герметично закрывают защитной заглушкой или крышкой для предотвращения загрязнения.

Допускается использовать новые кассеты с предварительно загруженными пластиковыми фильтрами.

10.4.2.3 Подготовка сорбционных трубок или узлов сорбционных трубок с предварительным фильтром

10.4.2.3.1 Разбивают запаянный конец у необходимого числа сорбционных трубок (см. 8.2.1) с помощью специального приспособления (см. 8.3.4.1) или ножа для резки стекла (см. 8.3.4.2). Каждую сорбционную трубку маркируют единственным образом и при необходимости помещают в держатель (см. 8.2.2).

10.4.2.3.2 Если необходимо (см. 10.4.1.1.3), собирают узел сорбционной трубки с предварительным фильтром (см. 8.2.3) путем присоединения загруженного пробоотборника (см. 10.4.2.2) к каждой сорбционной трубке или держателю (см. 10.4.2.3.1) пластиковыми трубками минимальной длины из инертного материала, например модифицированного поливинилхлорида или ПТФЭ, убедившись в отсутствии возможных утечек (см. 8.2.3).

В качестве альтернативы используют держатели сорбционных трубок, к которым пробоотборник может

быть подключен напрямую.

10.4.2.3.3 Герметично закрывают открытые концы сорбционных трубок пластмассовыми заглушками, поставляемыми изготовителем.

10.4.2.3.4 Отбирают шесть сорбционных трубок из партии, которую использовали для отбора проб, для приготовления градуировочных растворов (см. 11.4.2.1).

10.4.2.4 Установка объемного расхода

Следующие процедуры выполняют в чистой зоне с минимальным содержанием паров ртути.

Вынимают защитный колпачок, заглушку и/или крышку из каждого загруженного пробоотборника (см. 10.4.2.2), сорбционной трубки (см. 10.4.2.3.1) или узла сорбционной трубки с предварительным фильтром (см. 10.4.2.3.2) и герметично подсоединяют к насосу для отбора проб (см. 8.2.7) с помощью гибкого шланга (см. 8.2.9.1), чтобы убедиться в отсутствии возможных утечек. Включают насос для отбора проб, подсоединяют расходомер (см. 8.2.8) к пробоотборнику, сорбционной трубке или узлу сорбционной трубки с предварительным фильтром таким образом, чтобы он измерял расход через входное отверстие, и устанавливают необходимый объемный расход (см. 10.4.1.1). Выключают насос для отбора проб и герметично закрывают каждый пробоотборник, сорбционную трубку или узел сорбционной трубки с предварительным фильтром соответствующими крышками для предотвращения загрязнения во время транспортирования к месту отбора проб.

При необходимости перед установкой объемного расхода насос должен выйти на рабочий режим (в соответствии с руководством по эксплуатации).

10.4.2.5 Холостые пробы в условиях применения

В качестве холостой пробы отбирают как минимум один неиспользованный пробоотборник (см. 10.4.2.2), сорбционную трубку (см. 10.4.2.3.1) или узел сорбционной трубки с предварительным фильтром (см. 10.4.2.3.2) из каждой подготовленной партии из десяти штук, при условии, что их не менее двух. На месте отбора, при транспортировании и хранении с ними обращаются так же, как с устройствами для отбора проб, за исключением самого процесса отбора проб (через них не прокачивают воздух).

10.4.3 Место отбора проб

10.4.3.1 Индивидуальный отбор проб

Размещают пробоотборник, сорбционную трубку или узел сорбционной трубки с предварительным фильтром (см. 10.4.2.4) в зоне дыхания работника, максимально близко к его рту и носу, например прикрепляют к воротнику. Насос для отбора проб закрепляют на одежде работника таким образом, чтобы он не причинял неудобств и не мешал производственной деятельности, например с помощью ремня (см. 8.2.9.2) вокруг талии или помещают его в подходящий карман.

10.4.3.2 Стационарный отбор проб (в определенной зоне)

10.4.3.2.1 Если для оценки воздействия на работника проводят стационарный отбор проб в случае, когда индивидуальный отбор проб невозможен (например, вследствие необходимости отбора проб при значении объемного расхода большем, чем предусмотрено конструкцией персонального пробоотборника), то пробоотборник, сорбционную трубку или узел сорбционной трубки с предварительным фильтром (см. 10.4.2.4) размещают в непосредственной близости от работника на высоте его дыхания. При наличии сомнений место отбора проб должно быть приближено к точке, где риск воздействия является наибольшим.

10.4.3.2.2 Если стационарный отбор проб проводят для оценки фоновое содержание ртути в рабочей зоне, то выбирают место отбора проб, достаточно удаленное от рабочих процессов, чтобы ртуть, выделяемая стационарными источниками, напрямую не влияла на результаты измерений.

10.4.4 Отбор проб

10.4.4.1 Когда все подготовлено к отбору проб, вынимают защитный колпачок, заглушку и/или крышку из каждого загруженного пробоотборника, сорбционной трубки или узла сорбционной трубки с

предварительным фильтром и подсоединяют к насосу для отбора проб. Если насос для отбора проб оснащен встроенным таймером, то проверяют установку нуля. Регистрируют значения времени и объемного расхода в начале отбора проб. При необходимости (см. 10.2.2 и 10.2.3) фиксируют температуру окружающей среды и атмосферное давление в начале отбора проб при помощи термометра (см. 8.2.9.6) и барометра (см. 8.2.9.5).

Работа встроенных таймеров может быть неточной, поэтому их используют только для подтверждения нормальной работы насоса для отбора проб в течение всего времени отбора проб (см. 10.4.4.3).

Примечание - Если температура и давление в месте отбора проб отличаются от значений, при которых был установлен объемный расход (см. 10.4.2.4), то в новых условиях он может измениться, и потребуется его повторная установка перед отбором проб.

10.4.4.2 Характеристики насоса проверяют с периодичностью не более 2 ч. Измеряют расход с помощью расходомера (см. 8.2.8) и записывают полученное значение. Отбор проб останавливают, а пробу считают недействительной, если расход во время отбора отклонялся от номинального значения более чем на $\pm 5\%$.

10.4.4.3 Регистрируют время окончания отбора проб (см. 10.4.1.2). Проверяют состояние индикатора неисправностей и/или показания встроенного таймера, и при наличии свидетельств неправильной работы насоса во время отбора пробу бракуют. При помощи расходомера (см. 8.2.8) определяют объемный расход на момент окончания отбора проб и регистрируют полученное значение. При необходимости (см. 10.2.2 и 10.2.3) по окончании отбора проб фиксируют температуру окружающей среды и атмосферное давление при помощи термометра (см. 8.2.9.6) и барометра (см. 8.2.9.5) соответственно.

10.4.4.4 Регистрируют все необходимые данные о пробе и процессе ее отбора (см. раздел 14).

10.4.5 Транспортирование проб

10.4.5.1 Разбирают узлы сорбционных трубок и предварительных фильтров, использованных для отбора проб, концы сорбционных трубок герметично закрывают пластиковыми крышками. Удаляют предварительные фильтры, если те использовались для предотвращения засорения пробок из стекловаты (см. 10.4.1.1.1). Если был использован предварительный фильтр для улавливания твердых частиц неорганических соединений ртути (см. 10.4.1.1.3), то его вынимают из пробоотборника, как указано в 10.4.5.2-10.4.5.4.

10.4.5.2 Для пробоотборников вдыхаемой фракции с улавливанием твердых частиц на фильтр (см. 8.2.5, примечание 2) фильтр вынимают, помещают в маркированную кассету для транспортирования (см. 8.2.9.4) и закрывают крышкой. При транспортировании полностью загруженных фильтров следует проявлять особую осторожность, чтобы избежать осыпания частиц из фильтра. Допускается транспортировать пробы в лабораторию в пробоотборниках, в которых они были уловлены.

10.4.5.3 Для пробоотборников с внутренней фильтрующей кассетой (см. 8.2.5, примечание 2) эту кассету вынимают и закрывают подходящей крышкой.

10.4.5.4 При использовании одноразовых пробоотборных кассет пробы транспортируют в лабораторию в пробоотборниках, в которых они были уловлены.

10.4.5.5 Сорбционные трубки из пробоотборников (см. 10.4.5) транспортируют в лабораторию в маркированном соответствующим образом контейнере, позволяющем обеспечить сохранность пробы.

10.4.5.6 Транспортирование пробы должно сопровождаться соответствующим документированием, обеспечивающим прослеживаемость связанных с ней процессов (см., например, [28]).

10.4.5.7 Аналогичным образом транспортируют холостые пробы (см. 10.4.2.5).

10.4.5.8 Анализ проб должен быть выполнен в течение четырех недель после их отбора.

11 Анализ

11.1 Общие положения

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ - При работе с кислотами следует использовать подходящие средства индивидуальной защиты (включая перчатки, защитную маску или защитные очки и пр.); растворение пробы следует проводить в вытяжном шкафу. См. также ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ в 7.2 и 7.4.

Установленный настоящим стандартом метод предполагает возможность осуществления всего процесса растворения пробы в одной одноразовой пластиковой центрифужной пробирке, которую помещают непосредственно в держатель автоматического дозатора проб для анализа. Это уменьшает количество возможных манипуляций с пробой и снижает вероятность ее загрязнения.

Для проб, отобранных с применением узла сорбционной трубки и предварительного фильтра, возможен совместный анализ содержимого сорбционной трубки и связанного с ней предварительного фильтра с целью получения совокупного результата для паров ртути и твердых частиц неорганических соединений ртути. Полученный результат может быть сопоставлен с предельным значением для общей неорганической ртути (паров ртути и неорганических соединений ртути). Допускается проводить раздельный анализ проб для определения паров ртути, улавливаемых сорбционными трубками, и твердых частиц неорганических соединений ртути, улавливаемых на фильтрах из кварцевого волокна.

11.2 Очистка стеклянной и пластиковой посуды

11.2.1 Перед использованием всю стеклянную посуду для удаления остатков смазочных материалов или химических веществ (см. 8.3.1) очищают путем предварительного замачивания в лабораторном моющем растворе, а затем тщательно промывают водой (см. 7.1). В качестве альтернативы используют машину для мойки лабораторной посуды.

11.2.2 После первичной очистки (см. 11.2.1) всю стеклянную посуду очищают путем замачивания в разбавленной 1:9 азотной кислоте (см. 7.3) более чем на 24 ч, а затем тщательно промывают водой (см. 7.1).

11.2.3 Стеклянная посуда, очищенная согласно 11.2.1 и 11.2.2 и хранящаяся для последующего анализа ртути в соответствии с настоящим стандартом, может быть очищена ополаскиванием сначала разбавленной 1:9 азотной кислотой (см. 7.3), а затем водой (см. 7.1).

11.3 Приготовление холостых растворов, растворов пробы и градуировочных растворов для анализа диффузионных кассет

11.3.1 Приготовление холостых растворов и растворов пробы

11.3.1.1 Вскрывают пластиковые пакеты с сорбционными капсулами (см. 10.3.5.1). Осторожно удаляют защитный экран с верхней части каждой сорбционной капсулы, используя заостренный пинцет или иглу (см. 8.3.9). Принимают меры предосторожности, чтобы не потерять частицы сорбента Anasorb C 300. Аккуратно переносят сорбент из каждой капсулы в отдельные маркированные одноразовые пластиковые центрифужные пробирки вместимостью 50 см³ (см. 8.3.2). Также в пробирку переносят любые частицы сорбента, которые выпали во время переноса сорбента из капсулы в пробирку. Защитный экран и пустую капсулу выбрасывают.

11.3.1.2 Добавляют в каждую пробирку 2,0 см³ концентрированной азотной кислоты (см. 7.2), а затем 2,0 см³ концентрированной соляной кислоты (см. 7.4).

Важно, чтобы азотная кислота была добавлена перед соляной кислотой, чтобы обеспечить окисление ртути до двухвалентного состояния. В противном случае ртуть, оставшаяся в элементарном состоянии, может быть потеряна в результате быстрого испарения ([20]).

11.3.1.3 Герметично закрывают центрифужные пробирки подходящими завинчивающимися крышками или плотно сидящими пробками и наклонными движениями слегка перемешивают, чтобы собрать со стенок пробирки оставшиеся частицы сорбента. Помещают пробирки на штатив для пробирок в термостатируемую

водяную баню (см. 8.3.5) при 50°С и оставляют на 1 ч, периодически перемешивая и наклоняя пробирки, чтобы убедиться в полном растворении гопкалита из керамического материала подложки гранул Anasorb C 300.

Растворение пробы также можно провести, оставив пробирки при комнатной температуре на длительный период, например на ночь. Кроме того, используют ультразвуковое экстрагирование, однако это может привести к разрушению керамической подложки, что в свою очередь может усложнить процесс отделения частиц подложки от раствора центрифугированием или фильтрацией (см. 11.3.1.6).

11.3.1.4 Вынимают пробирки из водяной бани и помещают для охлаждения в ванну с холодной водой. Когда растворы остынут до комнатной температуры, осторожно отвинчивают крышки пробирок или вынимают пробки, чтобы сбросить давление, возникшее вследствие образования оксидов азота.

11.3.1.5 Водой (см. 7.1) доводят объем раствора в центрифужной пробирке до отметки 25 см³, закрывают пробирку и встряхивают для перемешивания.

Примечание - При растворении пробы полученный раствор имеет темно-коричневую окраску. Когда раствор разбавляют водой, образуется молочная сине-зеленая суспензия над белым осадком из керамических частиц сорбента Anasorb C 300.

11.3.1.6 Центрифугируют растворы проб для удаления керамического материала подложки из суспензии. В качестве альтернативы суспензию фильтруют, подтвердив экспериментально, что используемый фильтр не внесет загрязнений в раствор с ртутью или не уменьшит содержание ртути в растворе.

Примечание - Применение центрифугирования предпочтительнее фильтрации, поскольку в этом случае все манипуляции с пробой выполняют без переноса раствора из центрифужной пробирки, быстро анализируя раствор, что снижает вероятность загрязнения.

11.3.1.7 Перед проведением анализа центрифужные пробирки открывают и оставляют в вытяжном шкафу более чем на 1 ч, чтобы растворенные оксиды азота улетучились из растворов.

Полное рассеяние оксидов азота из раствора особенно важно при применении АФС, поскольку в противном случае они будут гасить флуоресценцию холодного пара ртути. Дегазация может быть ускорена пропусканием потока инертного газа, например азота, через раствор перед центрифугированием.

11.3.2 Приготовление градуировочных растворов

При анализе диффузионных кассет готовят несколько градуировочных растворов, включая градуировочный холостой раствор. Берут четыре сорбционные капсулы из той же партии, что используют для улавливания пробы (см. 10.3.2.2.1), и, следуя методике, изложенной в 11.3.1.1-11.3.1.4, готовят из них растворы. Водой (см. 7.1) доводят объем раствора в центрифужных пробирках почти до отметки 25 см³, а затем в три пробирки аккуратно пипеткой вносят по 125 мм³, 250 мм³ и 500 мм³ рабочего стандартного раствора ртути В (см. 7.11). Затем доводят водой до требуемого объема, центрифугируют и дегазируют (см. 11.3.1.5-11.3.1.7). Приготовленные градуировочные растворы имеют концентрации ртути 0, 5, 10 и 20 мкг/дм³ соответственно. Маркируют пробирки надлежащим образом.

Примечание 1 - Необходимость подбора матриц связана с тем, что наклон градуировочной кривой влияет массовая концентрация кислоты, а концентрация кислоты в растворах пробы неизвестна вследствие ее расхода при растворении сорбента. Было показано ([4]), что несоответствие матриц градуировочных и анализируемого растворов может привести к завышенным результатам анализа. С другой стороны, некоторые системы генерирования гидридов могут быть менее чувствительны к массовой концентрации кислоты, чем системы, использованные при валидации метода, установленного настоящим стандартом. В таком случае простого совпадения содержания кислоты в градуировочных и анализируемом растворах может быть достаточно для получения результатов удовлетворительной точности (т.е. путем приготовления градуировочных растворов в соотношении 2:2:21 азотная кислота/соляная кислота). В качестве альтернативы для систем образования гидридов, чувствительных к массовой концентрации кислоты, можно получить удовлетворительные результаты путем приготовления градуировочных растворов при средней концентрации

кислоты (например, в соотношении 1:1:23 азотная кислота/соляная кислота). В обоих случаях это позволило бы снизить стоимость анализа за счет исключения необходимости использовать сорбционные капсулы в процессе подбора матрицы. Однако если процедура, приведенная в 11.3.2, каким-либо образом модифицирована, то следует доказать, что смещение полученного результата будет мало (например, не будет превышать 5%).

Примечание 2 - Альтернативным способом снижения стоимости анализа может быть приготовление 50 см³ холостого раствора из двух сорбционных капсул и проведение градуировки методом стандартных добавок путем смешивания аликвот этого холостого раствора с соответствующими объемами стандартного раствора ртути.

11.4 Приготовление холостых растворов, растворов пробы и градуировочных растворов для анализа проб, отобранных с применением насоса

11.4.1 Приготовление холостых растворов и растворов пробы

11.4.1.1 С сорбционных трубок снимают пластиковые крышки. Прорезают каждую трубку роликовым стеклорезом (см. 8.3.4.2) примерно посередине средней секции, где находится пробка из стекловаты. Затем отламывают переднюю часть трубки над другим кусочком стекловаты (см. ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ). С помощью заостренного пинцета (см. 8.3.9) вытягивают пробку из стекловаты из каждой половины трубки, убирая удерживающий ее пружинный зажим (при наличии), и помещают пробку в промаркированную одноразовую центрифужную пробирку вместимостью 50 см³ (см. 8.3.2). Высыпают гранулы сорбента в центрифужную пробирку. Затем, просовывая проволоку (см. 8.3.9) в открытый конец второй половины трубки, выталкивают оставшуюся стекловату в центрифужную пробирку.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ - Сорбционную трубку следует удерживать специальными резиновыми захватами (см. 8.3.4.2) или тканью для снижения вероятности порезов разбитым стеклом во время отламывания концов трубки.

11.4.1.2 Если для улавливания твердых частиц неорганических соединений ртути был использован фильтр из кварцевого волокна и его необходимо проанализировать вместе с содержимым сорбционной трубки для получения совокупного результата по содержанию паров ртути и твердых частиц неорганических соединений ртути, то открывают пробоотборник, пробоотборную фильтрующую кассету или кассету для транспортирования фильтров (см. 10.4.5.2-10.4.5.4), извлекают фильтр из кварцевого волокна пинцетом с плоскими губками (см. 8.2.9.3) и помещают его в центрифужную пробирку, в которой уже находятся сорбент и пробка из стекловаты (см. 11.4.1.1). Если необходимо провести отдельный анализ твердых частиц неорганических соединений ртути, то фильтр помещают в отдельную одноразовую центрифужную пробирку вместимостью 50 см³ (см. 8.3.2).

11.4.1.3 Если фильтр из кварцевого волокна был использован только для определения твердых частиц неорганических соединений ртути, то открывают пробоотборник, пробоотборную фильтрующую кассету или кассету для транспортирования фильтров (см. 10.4.5.2-10.4.5.4), извлекают фильтр из кварцевого волокна пинцетом с плоскими губками (см. 8.2.9.3) и помещают его в отдельную промаркированную одноразовую центрифужную пробирку вместимостью 50 см³ (см. 8.3.2).

11.4.1.4 В каждую пробирку добавляют 2,0 см³ концентрированной азотной кислоты (см. 7.2), а затем 2,0 см³ концентрированной соляной кислоты (см. 7.4).

Важно, чтобы азотная кислота была добавлена перед соляной кислотой, чтобы обеспечить окисление ртути до двухвалентного состояния. В противном случае ртуть, оставшаяся в элементарном состоянии, может быть потеряна в результате быстрого испарения ([20]).

Если используемый пробоотборник относят к тому типу, в котором твердые частицы, осевшие на внутренних поверхностях фильтрующей кассеты или пробоотборника, являются частью пробы (см. 8.2.5, примечание 2), то внутреннюю поверхность фильтрующей кассеты или пробоотборника тщательно промывают азотной кислотой для сбора осевших частиц в центрифужную пробирку; используют полипропиленовую фильтровальную воронку, чтобы избежать распыливания.

11.4.1.5 Герметично закрывают центрифужные пробирки подходящими закручивающимися крышками или плотно сидящими пробками и наклонными движениями слегка перемешивают для того, чтобы собрать со стенок пробирки оставшиеся частицы сорбента. Помещают пробирки на штатив для пробирок в термостатируемую водяную баню (см. 8.3.5) при 50°C и оставляют на 1 ч, периодически перемешивая и наклоняя пробирки, чтобы убедиться в полном растворении гопкалита из керамического материала подложки гранул Anasorb C 300.

Растворение пробы также можно провести, оставив пробирки при комнатной температуре на длительный период, например на ночь. Кроме того, используют ультразвуковое экстрагирование, однако это может привести к разрушению керамической подложки, что в свою очередь может усложнить процесс отделения частиц подложки от раствора центрифугированием или фильтрацией (см. 11.4.1.8).

11.4.1.6 Вынимают пробирки из водяной бани и помещают их для охлаждения в ванну с холодной водой. Когда растворы остынут до комнатной температуры, осторожно отвинчивают крышки пробирок или вынимают пробки, чтобы сбросить давление, возникшее вследствие образования оксидов азота.

11.4.1.7 Водой (см. 7.1) доводят объем раствора в центрифужной пробирке до отметки 25 см³, закрывают пробирку и встряхивают для перемешивания.

Примечание - При растворении пробы полученный раствор имеет темно-коричневую окраску. Когда этот раствор разбавляют водой, образуется молочная сине-зеленая суспензия над белым осадком из керамических частиц сорбента Anasorb C 300. Пробирка с пробой также может содержать стекловату из сорбционной трубки и предварительный фильтр из кварцевого волокна (при использовании).

11.4.1.8 Центрифугируют растворы проб для удаления керамического материала подложки из суспензии и осаждения стекловаты и фильтра из кварцевого волокна на дно пробирки. В качестве альтернативы суспензию фильтруют, подтвердив экспериментально, что используемый фильтр не внесет загрязнений в раствор с ртутью или не уменьшит содержание ртути в растворе.

Применение центрифугирования предпочтительнее фильтрации, поскольку в этом случае все манипуляции с пробой проводят без переноса раствора из центрифужной пробирки, что снижает вероятность загрязнения.

11.4.1.9 Перед проведением анализа центрифужные пробирки открывают и оставляют в вытяжном шкафу более чем на 1 ч, чтобы растворенные оксиды азота улетучились из растворов.

Полное рассеяние оксидов азота из раствора особенно важно при применении АФС, поскольку в противном случае они будут гасить флуоресценцию холодного пара ртути. Дегазация может быть ускорена пропусканием потока инертного газа, например азота, через раствор перед центрифугированием.

11.4.2 Приготовление градуировочных растворов

11.4.2.1 Приготовление градуировочных растворов для анализа проб, уловленных сорбционными трубками

При анализе проб из сорбционных трубок (см. 11.4.1.1) или сорбционных трубок и фильтров (см. 11.4.1.2) готовят несколько градуировочных растворов, включая градуировочный холостой раствор. Берут шесть сорбционных трубок из той же партии, что использовалась для улавливания проб (см. 10.4.2.3.4), для которых готовят растворы согласно 11.4.1.1, 11.4.1.4-11.4.1.6. Заполняют водой (см. 7.1) центрифужные пробирки почти до метки 50 см³, а затем в пять из шести пробирок аккуратно пипеткой вводят соответственно 100, 200, 300, 400 и 500 мм³ рабочего стандартного раствора ртути А (см. 7.10). После этого водой доводят до требуемого объема, центрифугируют и дегазируют, как изложено в 11.4.1.7-11.4.1.9. Приготовленные градуировочные растворы имеют концентрацию ртути 0, 20, 40, 60, 80 и 100 мкг/дм³ соответственно. Пробирки маркируют надлежащим образом.

Для снижения стоимости анализа допускается приготовление 50 см³ холостого раствора из одной сорбционной трубки и проведение градуировки методом стандартных добавок путем смешивания аликвот этого холостого раствора с соответствующими объемами стандартного раствора ртути.

Примечание 1 - Необходимость подбора матриц связана с тем, что наклон градуировочной кривой влияет массовая концентрация кислоты, а концентрация кислоты в растворах пробы неизвестна вследствие ее расхода при растворении сорбента. Было показано ([4]), что несоответствие матриц градуировочных и анализируемого растворов может привести к завышенным результатам анализа. С другой стороны, некоторые системы генерирования гидридов могут быть менее чувствительны к массовой концентрации кислоты, чем системы, использованные при валидации метода, установленного настоящим стандартом. В таком случае совпадения номинального содержания кислоты в градуировочных и анализируемом растворах может быть достаточно для получения результатов удовлетворительной точности (т.е. при приготовлении градуировочных растворов в соотношении 1:1:23 азотная кислота/соляная кислота). Это позволило бы снизить стоимость анализа за счет исключения необходимости использования сорбционных трубок в процессе подбора матрицы. Однако если процедура, описанная в 11.4.2, каким-либо образом модифицирована, то следует доказать, что смещение полученного результата будет мало (например, не будет превышать 5%).

Примечание 2 - Диапазон массовых концентраций набора градуировочных растворов предоставлен только для ориентира. В большинстве случаев эти концентрации подходят для продолжительности отбора проб от 4 до 8 ч при расходе 200 см³/мин. Более низкие массовые концентрации могут подходить более коротким периодам отбора проб.

11.4.2.2 Приготовление градуировочных растворов для анализа проб с фильтров

При анализе только проб с фильтров (см. 11.4.1.3) готовят несколько градуировочных растворов, включая градуировочный холостой раствор. В шесть одноразовых центрифужных пробирок вместимостью 50 см³ (см. 8.3.2) добавляют 2,0 см³ концентрированной азотной кислоты (см. 7.2) и 2,0 см³ концентрированной соляной кислоты (см. 7.4). Водой (см. 7.1) доводят объем раствора в центрифужных пробирках почти до отметки 50 см³, а затем в пять пробирок аккуратно пипеткой вводят 100, 200, 300, 400 и 500 мм³ рабочего стандартного раствора ртути А (см. 7.10). Затем доводят водой до требуемого объема, герметично закрывают завинчивающимися крышками или плотно сидящими пробками и взбалтывают для перемешивания. Приготовленные градуировочные растворы имеют концентрации ртути 0, 20, 40, 60, 80 и 100 мкг/дм³ соответственно. Пробирки маркируют надлежащим образом.

Диапазон массовых концентраций ряда градуировочных растворов предоставлен только для ориентира. Может потребоваться разбавление пробы для проведения измерений в этом диапазоне массовых концентраций, если массовая концентрация ртути в воздухе относительно высока (например, не более 0,05 мг/м³) и объем пробы воздуха относительно велик (например, при отборе пробы по времени более 1 ч при расходе 2 дм³/мин). Соответственно, может понадобиться варьировать диапазон массовых концентраций градуировочных растворов. Однако при внесении любых изменений следует убедиться, что отклик спектрометра в альтернативном диапазоне массовых концентраций соответствует условиям наклона кривой, указанным в 11.5. Верхний предел рабочего диапазона зависит от эксплуатационных характеристик используемой системы генерирования холодного пара (см. 8.4.2.1 или 8.4.2.2) и других инструментальных факторов, влияющих на чувствительность и линейность градуировки.

11.5 Инструментальный анализ

11.5.1 Настройка оборудования

11.5.1.1 Настройка системы генерирования холодного пара ртути

11.5.1.1.1 Подготавливают систему генерирования холодного пара ртути (см. 8.4.2.1 или 8.4.2.2) к работе в соответствии с инструкциями изготовителя. Заполняют резервуар для восстановителя раствором хлорида олова (II) (см. 7.8). Если проводят анализ проб из сорбционных трубок, то резервуар для холостого раствора кислот заполняют раствором 1:1:23 азотной кислоты/соляной кислоты (см. 7.5). Если проводят анализ проб из диффузионных кассет, то резервуар для холостого раствора кислот заполняют раствором 2:2:21 азотной кислоты/соляной кислоты (см. 7.6).

11.5.1.1.2 Устанавливают расход продувочного газа в соответствии с рекомендациями изготовителя системы генерирования холодного пара.

11.5.1.1.3 Системы генерирования холодного пара ртути чувствительны к изменению температуры. Поэтому перед началом анализа реактивы и анализируемые растворы должны быть приведены к комнатной температуре в соответствии с указаниями изготовителя.

11.5.1.1.4 Длина трубки, соединяющей измерительную ячейку с выходом газожидкостного сепаратора системы генерирования холодного пара ртути, должна быть минимальна в соответствии с указаниями изготовителя.

Примечание - Оптимальные массовые концентрации реагентов, расход жидкости, расход продувочного газа и т.д. могут варьироваться в зависимости от конфигурации системы генерирования холодного пара ртути.

11.5.1.2 Настройка спектрометра

Настраивают спектрометр (см. 8.4.1.1 или 8.4.1.2) для проведения измерений атомной абсорбции или атомной флуоресценции при длине волны ртути 253,7 нм, следуя рекомендациям изготовителя в отношении конкретных рабочих параметров прибора.

11.5.2 Введение растворов в систему генерирования холодного пара

11.5.2.1 Градуировочные растворы, а также холостые растворы и анализируемые растворы проб вводят в систему генерирования паров ртути путем помещения пробоотборной трубки прибора в соответствующий раствор. Это может быть выполнено вручную или с помощью автоматического дозатора проб.

11.5.2.2 Сначала систему холодного пара ртути применяют в режиме, в котором насос прокачивает холостой раствор кислоты в резервуар для смешивания.

11.5.2.3 В случае системы с постоянным потоком режим изменяют так, чтобы насос перекачивал анализируемый раствор в резервуар для смешивания до получения максимального сигнала атомного спектрометра (см. рисунок 8).

11.5.2.4 В случае проточно-инжекционной системы приводят в действие инжекционный клапан, с тем чтобы ввести точный объем анализируемого раствора в поток холостого раствора кислоты, в результате чего наблюдают пик на кривой сигнала атомного спектрометра (см. рисунок 6).

11.5.2.5 В случае дискретно-инжекционной системы режим изменяют так, чтобы насос перекачивал анализируемый раствор в резервуар для смешивания в течение конкретного периода времени, с тем чтобы доставить точный объем анализируемого раствора к резервуару для смешивания, в результате чего наблюдают пик на кривых атомной абсорбции или атомной флуоресценции (см. рисунок 7).

11.5.2.6 При отборе растворов пробоотборными трубками из центрифужных пробирок может произойти засорение входного отверстия трубки вследствие возможного наличия на дне керамического остатка, стекловаты или кварцевого волокна. Принимают меры предосторожности, чтобы снизить отрицательное воздействие этого нерастворимого материала. При использовании автоматического дозатора проб важно, чтобы пробоотборное отверстие было расположено на значительном расстоянии от дна пробирки во время поглощения раствора.

11.5.3 Приведение к рабочим условиям системы генерирования холодного пара

11.5.3.1 Настройки системы холодного пара ртути регулируют перед использованием для обеспечения стабильного сигнала перед выполнением градуировки.

11.5.3.2 Помещают трубки для отбора восстановителя, холостого раствора кислоты и пробы в емкость с водой (см. 7.1), насос (насосы) включают и оставляют включенным не менее 5 мин для стабилизации расхода. Заполняют мерный цилиндр (см. 8.3.1.3) вместимостью 10 см³ водой до подходящей отметки и определяют расход по очереди. Для этого помещают соответствующую пробоотборную трубку в измерительный цилиндр с

водой и отмечают объем воды, прокачиваемый за 1 мин. Проверяют, находится ли расход в пределах номинальных значений, рекомендованных изготовителем системы генерирования холодного пара, и регулируют давление, оказываемое на насосно-компрессорную трубку шлангового насоса головкой насоса, и/или устанавливают при необходимости новую насосно-компрессорную трубку. Переставляют трубки для отбора восстановителя и холостого раствора кислоты в соответствующие резервуары.

Далее следуют перечислению а) или б).

а) Для системы генерирования холодного пара ртути с постоянным потоком и дискретно-инжекционной системы поочередно прокачивают холостой раствор кислоты (см. 7.5 или 7.6) и основной градуировочный раствор (см. 11.3.2 или 11.4.2) в резервуар для смешивания и проводят повторные измерения абсорбции или флуоресценции с соответствующим коротким периодом интегрирования. Продолжают эту последовательность до тех пор, пока не будет получен воспроизводимый аналитический сигнал, и фиксируют параметры, необходимые для работы системы холодного пара с постоянным потоком.

В случае систем с постоянным потоком регистрируют время задержки стабилизации (время, необходимое аналитическому сигналу для достижения стабильного значения, после того как раствор поступает в систему) и время задержки базовой линии (время, необходимое ответному сигналу для возвращения к базовой линии, после того как начинают снова прокачивать холостой раствор кислоты).

В случае дискретно-инжекционных систем выбирают подходящий период впрыска, в течение которого анализируемый раствор закачивают в резервуар для смешивания для получения пика выходного сигнала требуемой высоты. Следует обратить внимание на время задержки пика (время, необходимое для получения максимума пика) и время задержки базовой линии.

б) Для проточно-инжекционных систем генерирования холодного пара ртути для анализа заполняют пробоотборную петлю, прокачивая через нее основной градуировочный раствор (см. 11.3.2 или 11.4.2), а затем впрыскивают его в поток холостого раствора кислоты (см. 7.5 или 7.6). Следует обратить внимание на время задержки пика и время задержки базовой линии.

11.5.3.3 В соответствии с рекомендациями изготовителя выбирают наилучшие параметры интегрирования или измерения высоты пика, а затем повторяют впрыск до тех пор, пока не будет получен воспроизводимый аналитический сигнал. Если он не может быть получен, то, вероятно, имеет место загрязнение системы. В этом случае приостанавливают дальнейшие операции и проводят очистку газожидкостного сепаратора и абсорбционной кюветы из оксида кремния или кварца.

11.5.3.4 Если система холодного пара/атомного спектрометра сопряжена с микропроцессором или персональным компьютером для автоматического управления, то на дисплее микропроцессора или экране компьютера устанавливают необходимое время задержки и другие параметры в соответствии с рекомендациями изготовителя.

11.5.4 Проверка загрязнения реактивов и системы

11.5.4.1 Помещают трубки для отбора восстановителя, холостого раствора кислоты и пробы в емкость с водой (см. 7.1) и, по истечении достаточного времени для промывки системы, устанавливают нулевую линию спектрометра.

11.5.4.2 Помещают трубки для отбора восстановителя и холостого раствора кислоты в соответствующие резервуары. Подкачивают холостой раствор кислоты (см. 7.5 или 7.6) и восстановитель (см. 7.8) к резервуару для смешивания и измеряют сигнал спектрометра после полного замещения воды на необходимые растворы.

11.5.4.3 Если полученный сигнал выше ожидаемого, то определяют наличие загрязнения реактивов или системы. При выявлении загрязнения реактивов готовят новый восстановитель (см. 7.8) и холостой раствор кислоты (см. 7.5 или 7.6). Если загрязнена система, то проводят очистку газожидкостного сепаратора системы генерирования холодного пара (см. 8.4.2). Затем повторяют проверку по 11.5.4.1 и 11.5.4.2.

Примечание - Завышение фонового сигнала спектрометра приводит к ухудшению аналитических характеристик системы, включая повышение предела обнаружения.

11.5.5 Проведение градуировки

11.5.5.1 Устанавливают нулевую линию спектрометра во время прокачивания холостого раствора кислоты (см. 7.5 или 7.6) и восстановителя (см. 7.8) в резервуар для смешивания системы генерирования холодного пара.

Затем следуют перечислению а) или б).

а) Для системы генерирования холодного пара с постоянным потоком и дискретно-инжекционной системы поочередно прокачивают каждый градуировочный раствор (см. 11.3.2 или 11.4.2) через пробоотборную трубку в резервуар для смешивания и измеряют максимальное значение атомной абсорбции или флуоресценции после определенного времени задержки стабилизации или времени задержки пика [см. 11.5.3.2, а)]. Подкачивают холостой раствор кислоты (см. 7.5 или 7.6) в резервуар для смешивания в промежутках между каждыми двумя градуировочными растворами и выдерживают определенное время задержки базовой линии [см. 11.5.3.2, а)] перед измерением следующего градуировочного раствора.

б) Для проточно-инжекционных систем генерирования холодного пара поочередно впрыскивают каждый градуировочный раствор (см. 11.3.2 или 11.4.2) в поток холостого раствора кислоты, измеряют высоту или площадь пика сигнала спектрометра и выдерживают определенное время задержки базовой линии [см. 11.5.3.2, б)] между измерениями градуировочных растворов.

11.5.5.2 Для приборов, управляемых микропроцессором или персональным компьютером, используют подходящий алгоритм для создания градуировочной зависимости. Для приборов без этой функции строят график зависимости значения абсорбции или флуоресценции градуировочных растворов от массовой концентрации ртути в мкг/дм^3 .

11.5.5.3 В целом предпочтительно работать в линейном диапазоне градуировочной кривой, где абсорбция прямо пропорциональна массовой концентрации ртути в растворе. Допустим незначительный загиб на верхнем участке градуировочной кривой (в пределах 20% до верхней границы), но такой, чтобы коэффициент линейной зависимости на этом участке составлял не менее 70% коэффициента линейной зависимости на ее нижнем участке (в пределах 20% от нижней границы). При применении метода следует оценивать необходимость градуировки при более низких массовых концентрациях. Градуировочные кривые атомной флуоресценции холодного пара ртути обычно близки к линейным в широком диапазоне, включающем несколько порядков значений массовой концентрации.

11.5.6 Измерение

11.5.6.1 Следуют процедуре, приведенной в перечислении а) или б).

а) Для системы генерирования холодного пара с постоянным потоком и дискретно-инжекционной системы устанавливают нулевую линию спектрометра во время прокачивания холостого раствора кислоты (см. 7.5 или 7.6) в резервуар для смешивания. Подкачивают анализируемые холостой раствор и раствор пробы (см. 11.3.1 или 11.4.1) через пробоотборную трубку в резервуар для смешивания и измеряют максимальное значение атомной абсорбции или флуоресценции после определенного времени задержки стабилизации или времени задержки пика [см. 11.5.3.2, а)]. Подкачивают холостой раствор кислоты в резервуар для смешивания в промежутках между каждыми двумя анализируемыми растворами и выдерживают определенное время задержки базовой линии [см. 11.5.3.2, а)] между измерениями анализируемых растворов.

б) Для проточно-инжекционных систем генерирования холодного пара прокачивают анализируемые холостой раствор и раствор пробы (см. 11.3.1 или 11.4.1) последовательно через клапан для ввода пробы, впрыскивают необходимый раствор в поток холостого раствора кислоты (см. 7.5 или 7.6) и измеряют высоту или площадь пика сигнала атомной абсорбции или флуоресценции. Подкачивают холостой раствор кислоты в резервуар для смешивания в промежутках между каждыми двумя анализируемыми растворами и выдерживают определенное время задержки базовой линии (см. 11.5.3.4) между измерениями анализируемых растворов.

11.5.6.2 Если при прокачивании холостого раствора кислоты наблюдают дрейф базовой линии, то заново устанавливают нулевую линию спектрометра.

11.5.6.3 Для приборов, управляемых микропроцессором или персональным компьютером, используют градуировочную зависимость (см. 11.5.5.2) для расчета массовой концентрации ртути в анализируемых

холостом растворе и растворе пробы и получения прямого значения результата в единицах концентрации. Для приборов без этой функции массовую концентрацию ртути в холостом растворе и растворе пробы определяют по измерениям высоты или площади пика с использованием градуировочной кривой (см. 11.5.5.2).

11.5.6.4 После каждых 5-10 анализируемых растворов проводят анализ градуировочного раствора средней массовой концентрации. Если значение абсорбции показывает, что чувствительность изменилась более чем на $\pm 5\%$, то выполняют одно из следующих корректирующих действий. Либо используют доступное программное обеспечение микропроцессора или персонального компьютера для корректировки изменения чувствительности (пересчет кривой градуировки), либо останавливают анализ и проводят повторную градуировку спектрометра по методике, приведенной в 11.5.5.1-11.5.5.3. В обоих случаях проводят повторные измерения растворов, проанализированных в период, в котором выявлено изменение чувствительности.

11.5.6.5 В целях контроля правильности применения метода выполняют анализ холостых реактивов и растворов лабораторных холостых проб (см. 11.7.1.1) и растворов для контроля качества (см. 11.7.1.2).

11.5.6.6 Если полученные значения массовой концентрации ртути выше верхнего предела диапазона градуировки, раствор пробы разбавляют в подходящей пропорции градуировочным холостым раствором (см. 11.3.2, 11.4.2.1 или 11.4.2.2) и повторяют анализ. Регистрируют коэффициент разбавления.

11.5.6.7 Рассчитывают среднюю массовую концентрацию ртути в холостых анализируемых растворах.

11.6 Оценка предела обнаружения и предела количественного определения

11.6.1 Оценка инструментального предела обнаружения

11.6.1.1 Проводят оценку инструментального предела обнаружения в условиях проведения анализа в соответствии с методикой, приведенной в 11.6.1.2 и 11.6.1.3, и повторяют эти действия при изменении условий анализа.

Примечание - Инструментальный предел обнаружения используют для идентификации изменений характеристик прибора, но он не является пределом обнаружения метода. Инструментальный предел обнаружения чаще всего ниже предела обнаружения метода, поскольку в нем учитывают только изменчивость индивидуальных показаний спектрометра при измерениях, выполненных для одного раствора, и не учитывают вклады в изменчивость, обусловленные матрицей или пробой.

11.6.1.2 Готовят анализируемый раствор с массовой концентрацией ртути, близкой к ожидаемому инструментальному пределу обнаружения, например $0,001 \text{ мг/дм}^3$, путем разбавления рабочего стандартного раствора ртути В (см. 7.11) с соответствующим коэффициентом разбавления раствором 1:1:23 азотной кислоты/соляной кислоты (см. 7.5).

11.6.1.3 Проводят не менее десяти измерений атомной абсорбции или флуоресценции анализируемого раствора (см. 11.6.1.2) и рассчитывают инструментальный предел обнаружения, равный утроенному стандартному отклонению среднего значения массовой концентрации ртути в пробе.

Примечание - Другой способ оценки инструментального предела обнаружения состоит в проведении анализа растворов, получаемых из градуировочного холостого раствора добавлением в него ртути таким образом, чтобы охватить диапазон концентраций до предполагаемого инструментального предела обнаружения [29].

11.6.2 Оценка предела обнаружения и предела количественного определения метода

11.6.2.1 Проводят оценку предела обнаружения и предела количественного определения метода в условиях проведения анализа в соответствии с методикой, приведенной в 11.6.2.2 и 11.6.2.3, и повторяют эти действия при значительном изменении условий проведения анализа.

11.6.2.2 Готовят не менее десяти растворов лабораторных холостых проб из неиспользованных сорбционных капсул (см. 8.1.2), сорбционных трубок (см. 8.2.1) или фильтров, в зависимости от ситуации, следуя методике растворения пробы, применяемой для приготовления анализируемых растворов пробы в 11.3 или 11.4.

11.6.2.3 Проводят измерения значений атомной абсорбции или флуоресценции на анализируемых растворах (см. 11.6.2.2) и рассчитывают предел обнаружения метода и предел количественного определения, равные утроенному и десятикратному стандартному отклонению среднего значения массовой концентрации ртути в пробе соответственно.

11.7 Контроль качества

11.7.1 Холостые реактивы и лабораторные холостые пробы

11.7.1.1 Холостые реактивы (см. 3.4.9) и лабораторные холостые пробы (см. 3.4.5) обрабатывают так же, как и анализируемую пробу на протяжении всего процесса пробоподготовки и анализа. Частота анализа холостого реактива (лабораторной холостой пробы) к анализу проб должна находиться в соотношении не менее 1:20. Если число анализируемых проб менее 20, то должен быть выполнен по крайней мере один анализ холостого реактива (лабораторной холостой пробы).

11.7.1.2 Если полученные значения для холостых реактивов и/или лабораторных холостых проб значительно выше ожидаемых, то с учетом имеющегося опыта выясняют, произошло ли загрязнение в результате действий в лаборатории или оно имелось в партии фильтров, используемых для отбора проб. Затем проводят соответствующие корректирующие мероприятия, чтобы не допустить повторных несоответствий.

11.7.2 Растворы для контроля качества

11.7.2.1 Для оценки степени извлечения используют контрольные основную и параллельную пробы, получаемые добавлением в сорбционные капсулы или сорбционные трубки известного объема стандартного раствора ртути, взятого в количестве, соответствующем динамическому диапазону спектрометра. Стандартный раствор ртути должен быть приготовлен из исходного стандартного раствора от иного источника, чем тот, чей стандартный раствор был использован для приготовления градуировочных растворов. Готовят и анализируют парные пробы для контроля качества с частотой как минимум одна проба на каждые 20 анализируемых проб. Если число анализируемых проб менее 20, то используют по крайней мере одну парную пробу для контроля качества.

11.7.2.2 Правильность применения метода контролируют путем построения контрольных карт для относительных извлечений, в процентах, и контрольных карт для относительной разности между основными и параллельными пробами с добавкой, в процентах. Если результаты контроля качества показывают, что характеристики метода выходят за установленные пределы, то исследуют возможные причины этого, предпринимают соответствующие корректирующие действия и при необходимости повторяют анализ. Общее руководство по применению контрольных карт приведено в [30].

11.7.3 Аттестованные стандартные образцы

При наличии аттестованных стандартных образцов для ртути перед обычным анализом по приведенному методу проводят анализ для установления того, что процент извлечения по отношению к аттестованному значению является удовлетворительным с точки зрения целевой неопределенности измерения (см. также данные о характеристиках метода в разделе 13).

11.7.4 Внешняя оценка качества

Если лаборатории проводят анализ воздуха рабочей зоны регулярно, то рекомендуется, чтобы они принимали участие в соответствующих программах внешней оценки качества или проверках квалификации, если такие программы существуют и у лаборатории есть к ним доступ.

11.8 Неопределенность измерения

Лабораториям настоятельно рекомендуется оценивать и представлять неопределенность измерения в соответствии с [17]. Первый шаг включает в себя построение диаграммы причинно-следственной связи ([31]) для идентификации отдельных источников случайных и систематических эффектов метода. Количественно эти эффекты оценивают и/или определяют экспериментальным путем и включают в так называемый бюджет неопределенности. На конечном этапе суммарную неопределенность умножают на соответствующий коэффициент охвата для получения расширенной неопределенности. Обычно используют коэффициент охвата, равный 2.

Примечание 1 - Примеры применения анализа причинно-следственной связи для аналитических методов приведены в [32], [33].

Примечание 2 - Случайные эффекты аналитического метода обычно учтены в оценке прецизионности измерений, полученной по данным контроля качества. При допущении прямоугольного распределения вероятностей неопределенность, обусловленная дрейфом прибора, может быть оценена путем деления предельного значения дрейфа, допустимого до повторной градуировки прибора (см. 11.5.6.4), на $\sqrt{3}$.

Примечание 3 - Систематические эффекты аналитического метода связаны, например, с извлечением метода, извлечением пробы, приготовлением стандартных рабочих растворов, разбавлением анализируемых растворов и т.д.

12 Представление результатов измерений

12.1 Вычисление объема пробы воздуха

12.1.1 Диффузионный отбор проб

Рассчитывают объем пробы воздуха, в литрах, путем умножения скорости отбора воздуха, указанной изготовителем диффузионной кассеты, в миллилитрах в минуту, на продолжительность периода отбора проб, в минутах, и деления на 1000. При необходимости (см. 10.2.1) вычисляют среднюю температуру и атмосферное давление, усредняя результаты измерений, сделанных до и после отбора проб, и вносят соответствующую поправку, используя формулу, приведенную в В.1.

Примечание - Номинальная скорость отбора пробы, установленная изготовителем диффузионных кассет ([23]), составляет 20,0 см³/мин при температуре 20 °С и давлении 101,3 кПа.

12.1.2 Отбор проб с использованием насоса

Вычисляют средний объемный расход воздуха, усредняя результаты измерений, сделанных до и после отбора проб. При необходимости (см. 10.2.2) вычисляют среднюю температуру и атмосферное давление, усредняя результаты измерений, сделанных до и после отбора проб, и, следуя указаниям, приведенным в В.1, в среднее значение объемного расхода вносят соответствующую поправку. Затем вычисляют объем отобранного воздуха, в литрах, путем умножения среднего объемного расхода, в литрах в минуту, на продолжительность отбора проб, в минутах.

12.2 Вычисление массовой концентрации ртути в воздухе

12.2.1 Вычисляют массовую концентрацию ртути в воздухе при атмосферных условиях по формуле

$$\rho_{\text{Hg}} = \frac{[(\rho_{\text{Hg},1} \cdot V_1 \cdot F) - (\rho_{\text{Hg},0} \cdot V_0)] \cdot 1000}{V},$$

где ρ_{Hg} - вычисленная массовая концентрация ртути в пробе воздуха, мг/м^3 , при атмосферных условиях;
 $\rho_{\text{Hg},0}$ - среднее значение массовой концентрации ртути в холостом анализируемом растворе, мкг/дм^3 (см. 11.5.6.7);

$\rho_{\text{Hg},1}$ - массовая концентрация ртути в анализируемом растворе пробы, мкг/дм^3 (см. 11.5.6.3);

V - объем пробы воздуха, дм^3 (см. 12.1);

V_0 - объем холостого анализируемого раствора, см^3 (см. 11.3.1.5 или 11.4.1.7);

V_1 - объем холостого раствора пробы, см^3 (см. 11.3.1.5 или 11.4.1.7);

F - коэффициент разбавления, используемый в 11.5.6.6 (в отсутствие разбавления $F = 1$).

12.2.2 При необходимости приведения массовой концентрации ртути в воздухе к стандартным условиям (см. 10.2.3) вычисляют средние атмосферные температуру и давление путем усреднения результатов измерений, полученных до и после отбора проб, и по формуле, указанной в В.2, приводят значения массовой концентрации ртути в воздухе (см. 12.2.1) к стандартным температуре и давлению.

13 Характеристики метода

13.1 Общие положения

Данные о характеристиках метода, приведенные в настоящем разделе, относятся к имеющимся на рынке диффузионным кассетам ([22], [23]) и сорбционным трубкам ([24], [25]) и были получены при валидации метода ([4]). Другим диффузионным кассетам и сорбционным трубкам могут соответствовать иные характеристики.

13.2 Пределы обнаружения и количественного определения

13.2.1 Отбор проб с использованием диффузионных кассет и анализ с применением атомно-абсорбционной спектроскопии холодного пара

При использовании проточно-инжекционной системы ААС холодного пара были определены (см. [4]) предел обнаружения метода и предел количественного определения, вычисленные как утроенное и удесятеренное стандартное отклонение среднего значения массовой концентрации ртути в пробе и равные 0,012 и 0,040 мкг соответственно для проб паров ртути, уловленных диффузионными кассетами. Для минимального времени отбора проб, равного 6 ч (что соответствует объему пробы 7,2 дм^3), это эквивалентно массовой концентрации ртути в воздухе 0,002 и 0,006 мг/м^3 соответственно.

13.2.2 Отбор проб с использованием сорбционных трубок и анализ с применением атомно-абсорбционной спектроскопии холодного пара

При использовании проточно-инжекционной системы ААС холодного пара были определены (см. [4]) предел обнаружения метода и предел количественного определения, вычисленные как утроенное и удесятеренное стандартное отклонение среднего значения массовой концентрации ртути в пробе. Для проб паров ртути, уловленных сорбционными трубками, содержащими 200 мг сорбента Anasorb С 300, они составили соответственно 0,009 и 0,030 мкг . Для проб общей неорганической ртути (пары ртути и твердые частицы неорганических соединений ртути), уловленных сорбционными трубками, содержащими 200 мг сорбента Anasorb С 300 и предварительный фильтр из кварцевого волокна, они составили соответственно 0,010 и 0,033 мкг . Для минимального объема пробы 12 дм^3 это эквивалентно массовой концентрации ртути в воздухе 0,001 и 0,003 мг/м^3 соответственно для обоих типов сорбционных трубок.

13.2.3 Отбор проб с использованием сорбционных трубок и анализ с применением

атомнофлуоресцентной спектрометрии холодного пара

При использовании дискретно-инжекционной системы АФС холодного пара были определены (см. [4]) предел обнаружения метода и предел количественного определения, вычисленные как утроенное и удесятеренное стандартное отклонение среднего значения массовой концентрации ртути в пробе, равные 0,002 и 0,008 мкг соответственно, для проб паров ртути, уловленных сорбционными трубками, содержащими 200 мг сорбента Anasorb С 300. Для минимального объема пробы 12 дм³ это эквивалентно массовой концентрации ртути в воздухе 0,0002 и 0,0007 мг/м³ соответственно.

13.2.4 Отбор проб с использованием пробоотборников вдыхаемой фракции и анализ с применением атомно-абсорбционной спектрометрии холодного пара

При использовании проточно-инжекционной системы ААС холодного пара были определены (см. [4]) предел обнаружения метода и предел количественного определения, вычисленные как утроенное и удесятеренное стандартное отклонение среднего значения массовой концентрации ртути в пробе соответственно, равные 0,003 и 0,009 мкг для проб твердых частиц неорганических соединений ртути, уловленных фильтрами из кварцевого волокна. Для минимального объема пробы 30 дм³ это эквивалентно массовой концентрации ртути в воздухе 0,0001 и 0,0003 мг/м³ соответственно.

13.3 Верхний предел рабочего диапазона измерений

13.3.1 Верхний предел диапазона измерений определяется линейным участком динамического диапазона спектрометра в условиях проведения анализа.

13.3.2 При использовании проточно-инжекционной системы ААС холодного пара с объемом впрыска пробы 0,5 см³ полученная градуировочная кривая (см. [4]) имела значительный загиб, начинающийся со значения массовой концентрации ртути 0,1 мг/дм³. Это эквивалентно 2,5 мкг ртути при использовании диффузионных кассет и пробы объемом 25 см³ или 5 мкг ртути при использовании пробоотборников с насосом и пробы объемом 50 см³. При улавливании большего количества ртути необходимо проводить разбавление растворов проб или использовать меньшую пробоотборную петлю.

13.3.3 При использовании дискретно-инжекционной системы АФС холодного пара полученная градуировочная кривая (см. [4]) близка к линейной в большом диапазоне массовых концентраций, и при массовой концентрации ртути по крайней мере менее 10 мг/дм³ измерения можно проводить без разбавления пробы. Это эквивалентно 250 мкг ртути при использовании диффузионных кассет и пробы объемом 25 см³ или 500 мкг ртути при использовании пробоотборников с насосом и пробы объемом 50 см³.

13.4 Показания для холостой пробы

Сорбент Anasorb С 300, используемый в диффузионных кассетах, сорбционных капсулах и сорбционных трубках, содержит следовые количества ртути. В ходе лабораторных экспериментов установлено, что 800 мг Anasorb С 300, заложенных в сорбционную капсулу, обычно содержат 0,08 мкг ртути, в то время как 200 мг Anasorb С 300, заложенных в стандартную сорбционную трубку, обычно содержат 0,02 мкг ртути.

Примечание - Значения холостых проб вследствие наличия в Anasorb С 300 примесей ртути оказывают гораздо большее влияние на точность анализа с использованием диффузионных кассет, чем на точность анализа с использованием сорбционных трубок. Это связано с тем, что количество сорбента в диффузионных кассетах в четыре раза больше, а скорость отбора в 10 раз ниже. Совокупный эффект приводит к тому, что массу холостой пробы необходимо делать в 40 раз больше по сравнению с массой ртути в пробе. Технически оба метода отбора не соответствуют требованиям [11] и [12], согласно которым значение холостой пробы не должно превышать 1/3 массы аналита, собранного при 1/10 предельного значения минимального периода отбора проб. Однако стабильность холостых проб ртути в партиях сорбционных капсул и сорбционных трубок такова, что тем не менее оба метода отбора проб обеспечивают соответствие требованиям стандартов.

13.5 Смещение и прецизионность

13.5.1 Смещение аналитического метода

В ходе лабораторных экспериментов было показано, что аналитический метод не обладает значительным смещением. Было установлено ([4]), что среднее аналитическое извлечение составляет 97,4% для сорбционных трубок, содержащих 200 мг Anasorb С 300, при введении на сорбент от 0,15 до 4,8 мкг ртути; 96,2% для предварительных фильтров из кварцевого волокна и сорбционных трубок, содержащих 200 мг Anasorb С 300, при введении на сорбент 2,4 мкг ртути; 93,3% для фильтров из кварцевого волокна при введении на фильтр 2,4 мкг ртути.

13.5.2 Прецизионность аналитического метода

Составляющая коэффициента вариации метода, обусловленная аналитической изменчивостью и обозначаемая CV(analysis), зависит от ряда факторов, в том числе от характеристик используемых аналитических приборов, и минимальна, когда массовая концентрация ртути в анализируемом растворе находится вблизи середины градуировочной кривой. Для оценки CV(analysis) были проведены лабораторные исследования. При использовании проточно-инжекционной системы ААС холодного пара получены значения CV(analysis), равные 0,7% ([2]), для сорбционных трубок, содержащих 200 мг Anasorb С 300, при введении на сорбент 2,4 мкг ртути; 3,9% для сорбционных трубок, содержащих 200 мг Anasorb С 300 и предварительный фильтр из кварцевого волокна, при введении на сорбент 2,4 мкг ртути; 2,2% для фильтра из кварцевого волокна при введении 2,4 мкг ртути. При использовании дискретно-инжекционной системы АФС холодного пара было получено значение CV(analysis), равное 4,1% ([2]), для сорбционных трубок, содержащих 200 мг Anasorb С 300, при введении на сорбент 2,4 мкг ртути.

13.5.3 Общее смещение метода отбора проб и аналитического метода

Для определения общего смещения, связанного с отбором проб и методом анализа, был выполнен ряд лабораторных исследований ([4]). Эксперименты проводили путем отбора проб паров ртути, генерируемых в диапазоне концентрации от 0,002 до 0,05 мг/м³ при температуре 20°C и относительной влажности 50%, и сравнения результатов с полученными независимым методом. Установлено, что среднее аналитическое извлечение метода с использованием сорбционных трубок, содержащих 200 мг Anasorb С 300, составляет 91,8% по сравнению с прямым анализом с использованием термодесорбционной системы и атомно-флуоресцентной спектроскопии с улавливанием на золото. Таким образом, эти два метода демонстрируют согласованность в пределах $\pm 10\%$, поэтому сделан вывод, что метод с использованием сорбционной трубки не показывает существенного смещения. Установлено, что среднее аналитическое извлечение для диффузионных кассет составляет 92,4% по сравнению с измерениями, выполненными с использованием сорбционных трубок, содержащих 200 мг сорбента. Этот результат, согласующийся с систематическим смещением, равным 7% и установленным в [5], можно отнести за счет незначительной ошибки в номинальной скорости отбора пробы диффузионных кассет, заявленной изготовителем ([23]).

13.5.4 Общая прецизионность метода отбора проб и аналитического метода

Для определения общего коэффициента вариации, обозначаемого CV(overall), для совокупности процедур отбора проб и анализа был выполнен ряд лабораторных исследований ([4]). Эксперименты проводили путем отбора проб паров ртути, генерируемых в диапазоне концентрации от 0,0025 до 0,05 мг/м³ при температуре 20°C и относительной влажности 50%. Среднее значение CV(overall), определенное при использовании проточно-инжекционной системы ААС холодного пара, составило 3,7% для проб, уловленных сорбционными трубками, содержащими 200 мг Anasorb С 300, при расходе 200 см³/мин в течение периода отбора проб от 1 до 8 ч, и 6,3% для проб, уловленных диффузионными кассетами в течение периода отбора проб от 2 до 8 ч.

13.6 Расширенная неопределенность метода отбора проб и аналитического метода

13.6.1 В соответствии с методикой, приведенной в [11], были проведены лабораторные исследования ([4]) для оценки соответствия метода измерения паров ртути с использованием диффузионных кассет общим

требованиям, установленным в [14], в части расширенной неопределенности измерений, проводимых для сопоставления с предельными значениями. Результаты показали, что для измерений, проведенных в целях сопоставления с предельным значением 0,025 мг/м³, метод отвечает общим требованиям к расширенной неопределенности для времени отбора проб, близкого к 8 ч, но не отвечает для времени отбора проб, равного 4 ч.

Примечание - В [14] установлены общие требования к эффективности методик выполнения измерений химических веществ в воздухе рабочей зоны. Допустимые пределы для расширенной неопределенности были установлены для ряда измерительных задач, и их следует рассматривать как руководство для целей настоящего стандарта. Требования к скрининговым измерениям менее строги по сравнению с измерениями в целях сопоставления с предельными значениями. Также эти требования менее строги для измерений в целях сопоставления с предельными значениями в диапазоне от 0,1 до 0,5 предельного значения (расширенная неопределенность менее 50%), чем для измерений в диапазоне от 0,5 до 2,0 предельного значения (расширенная неопределенность менее 30%).

13.6.2 В соответствии с методикой, приведенной в [12], были проведены лабораторные исследования ([4]) для оценки соответствия метода измерения паров ртути с использованием сорбционных трубок общим требованиям, установленным в [14], в части расширенной неопределенности измерений, проводимых для сопоставления с предельными значениями. Результаты показали, что для измерений, проведенных с использованием сорбционных трубок, содержащих 200 мг Anasorb C 300, при расходе 200 см³/мин для сравнения с предельным значением 0,025 мг/м³, метод отвечает общим требованиям к расширенной неопределенности для периода отбора проб от 1 до 8 ч.

13.6.3 В соответствии с методикой, приведенной в [34], были проведены лабораторные исследования ([4]) для оценки соответствия метода измерения твердых частиц неорганических соединений ртути с использованием насоса общим требованиям, установленным в [14], в части расширенной неопределенности измерений, проводимых для сопоставления с предельными значениями. Результаты показали, что для измерений, проведенных с использованием сорбционных трубок, содержащих 200 мг Anasorb C 300 и предварительный фильтр из кварцевого волокна, при расходе 200 см³/мин для сравнения с предельным значением 0,025 мг/м³, метод отвечает общим требованиям к расширенной неопределенности для периода отбора проб от 1 до 8 ч. Для измерений, проведенных с использованием фильтра из кварцевого волокна, установленного в пробоотборник вдыхаемой фракции, при обычном расходе 2 дм³/мин для сравнения с предельным значением 0,025 мг/м³, метод отвечает общим требованиям к расширенной неопределенности при небольшом периоде отбора проб, равном 15 мин.

13.6.4 В ходе всех экспериментов, приведенных в 13.6.1-13.6.3, для измерения содержания ртути была использована проточно-инжекционная система ААС холодного пара. Однако показано ([4]), что аналогичная эффективность может быть достигнута при использовании дискретно-инжекционной системы АФС холодного пара.

13.7 Факторы, влияющие на характеристики пробоотборника

13.7.1 Влияние содержания ртути и продолжительности отбора проб

13.7.1.1 В соответствии с методикой, приведенной в [11], были проведены лабораторные исследования ([4]) для определения влияния содержания ртути и продолжительности отбора проб на характеристики диффузионных кассет. Эксперименты проводили путем отбора проб паров ртути, генерируемых в диапазоне концентрации от 0,0025 до 0,05 мг/м³ при температуре 20°С и относительной влажности 50%. Результаты показали, что влияние содержания ртути незначительно для времени отбора проб, близкого к 8 ч.

13.7.1.2 В соответствии с методикой, приведенной в [12], были проведены лабораторные исследования ([4]) для определения влияния содержания ртути и продолжительности отбора проб на характеристики сорбционных трубок, содержащих 200 мг Anasorb C 300. Эксперименты проводили путем отбора проб паров ртути, генерируемых в диапазоне концентрации от 0,0025 до 0,05 мг/м³ при температуре 20°С и относительной влажности 50%. Результаты показали, что влияние содержания ртути и продолжительности

отбора проб незначительно для времени отбора проб, близкого к 8 ч.

13.7.2 Влияние температуры и влажности окружающей среды

13.7.2.1 В соответствии с методикой, приведенной в [11], были проведены лабораторные исследования ([4]) для определения влияния температуры и влажности окружающей среды на характеристики диффузионных кассет. Эксперименты проводили путем отбора проб паров ртути с концентрацией $0,05 \text{ мг/м}^3$ в диапазоне температур от 5°C до 40°C и относительной влажности от 20% до 70%. Результаты показали, что методика соответствует требованиям [14] в указанных диапазонах температуры и влажности. Вместе с тем было отмечено, что внесение в значение скорости отбора пробы соответствующей поправки на температуру позволяет существенно повысить точность на границах диапазона температур (см. 10.2.1).

13.7.2.2 В соответствии с методикой, приведенной в [12], были проведены лабораторные исследования ([4]) для определения влияния температуры и влажности окружающей среды на характеристики сорбционных трубок, содержащих 200 мг Anasorb C 300. Эксперименты проводили путем отбора проб паров ртути с массовой концентрацией $0,05 \text{ мг/м}^3$ в диапазоне температур от 5°C до 40°C и относительной влажности от 20% до 70%. Результаты экспериментов показали, что влияние температуры и влажности окружающей среды незначительно, если те находятся в пределах указанных диапазонов.

13.7.2.3 В соответствии с [35] (пункт 5.8.2) лабораторные исследования по оценке влияния давления на характеристики диффузионных кассет не проводились, поскольку отсутствовали основания для сомнений в правильности формулы для исправленного значения скорости отбора пробы, приведенной в В.1.

13.7.2.4 Аналогично, не проводились лабораторные эксперименты по оценке влияния давления на характеристики сорбционных трубок и правильности учета давления при определении поправки в скорость отбора пробы по В.2.

13.7.3 Влияние скорости воздушного потока на характеристики диффузионных кассет

В документации изготовителя (см. [22], [23]) отмечено, что скорость отбора воздуха диффузионной кассеты до некоторой степени постоянна при скорости воздушного потока от 7,5 до 230 м/мин. Однако в неподвижном воздухе (скорость ниже 7,5 м/мин) скорость забора может снизиться до 30%, а при очень высоких скоростях воздушного потока (свыше 230 м/мин) может произойти неконтролируемое увеличение скорости отбора проб. Аналогичные сведения приведены в [5]. Отмеченное влияние скорости воздушного потока учитывается при определении области применения диффузионных кассет (см. А.1.2).

13.8 Скорость отбора пробы и пробоотборная емкость диффузионных кассет

13.8.1 Скорость отбора пробы диффузионной кассеты, заданная изготовителем ([23]), составляет $20,0 \text{ см}^3/\text{мин}$ при 20°C и давлении 101,3 кПа. Это соответствует скорости забора воздуха, равной $18,5 \text{ см}^3/\text{мин}$, определенной в [5], и $18,6 \text{ см}^3/\text{мин}$, определенной в HSL ([4]) в ходе лабораторных исследований, проведенных в соответствии с методикой [11] при 20°C и относительной влажности 50%. Несмотря на близкое совпадение результатов измерений в этих двух сериях экспериментов, рекомендуется при расчете массовой концентрации ртути в воздухе использовать номинальную скорость отбора, заданную изготовителем и составляющую $20,0 \text{ см}^3/\text{мин}$. Хотя это и приводит к смещению метода отбора проб на минус 7%, тем не менее было установлено, что требования к расширенной неопределенности, заданные в [14], выполняются (см. 13.6.1).

13.8.2 Проведенные лабораторные эксперименты с использованием диффузионных кассет (см. [5]) показали, что пары ртути массовой концентрацией $0,21 \text{ мг/м}^3$ могут отбираться в течение 120 ч без снижения скорости отбора воздуха. Это указывает на то, что пробоотборная емкость 800 мг Anasorb C 300, содержащегося в диффузионных кассетах, составляет не менее 30 мкг паров ртути.

13.9 Эффективность улавливания, объем проскока и сорбционная емкость сорбционных трубок

Результаты лабораторных исследований показали ([4]), что эффективность улавливания сорбционных трубок близка к 100%. Установлено, что проскок составил менее 0,5% при отборе проб паров ртути с массовой концентрацией 0,05 мг/м³ в течение 24 ч при повышенном расходе 500 см³/мин, температуре 20°C и относительной влажности 50%. Таким образом, объем проскока составил более 720 дм³ для паров ртути с массовой концентрацией 0,05 мг/м³. Это соответствует сорбционной емкости трубки, составляющей максимум 36 мкг паров ртути.

13.10 Стабильность проб при хранении

Результаты лабораторных исследований показали ([4]), что пробы паров ртути, уловленные с помощью диффузионных кассет, стабильны по крайней мере в течение одного месяца при условии хранения сорбционных капсул в герметично закрытых пластиковых пакетах, в которых они были упакованы на производстве. Пробы, отобранные методом прокачки воздуха через сорбционные трубки, стабильны по крайней мере в течение одного месяца при условии хранения сорбционных трубок с герметично закрытыми пластмассовыми колпачками.

13.11 Механическая прочность

Испытания диффузионных кассет на механическую прочность (например, подобно установленным в [11]) не проводились. Однако показано ([4]), что гранулы Anasorb C 300 могут рассыпаться до порошкообразного состояния при загрузке сорбционной капсулы в диффузионную кассету или многократных ударах во время использования. В результате сорбент может высыпаться из сорбционной капсулы и загрязнить пластины из мелкоячеистой сетки, используемые в пробоотборнике. Значительная часть отобранной ртути может улавливаться на этих загрязненных пластинах и поэтому не доходить до сорбционной капсулы. Ввиду этого существует вероятность, что диффузионная кассета не пройдет испытание на механическую прочность, и поэтому диффузионную кассету необходимо рассматривать как непригодную для индивидуального отбора проб для работников, выполняющих задания, связанные с передвижениями и активными действиями, при которых диффузионная кассета неизбежно будет испытывать воздействие ударов.

13.12 Мешающие вещества

13.12.1 При хлор-щелочных процессах пары ртути обычно находятся в воздухе вместе с хлором и могут взаимодействовать с ним с образованием твердого хлорида ртути ([26]), вследствие чего диффузионные кассеты не применимы для точного измерения содержания паров ртути в воздухе помещений, где проводят хлор-щелочные процессы. Однако хлор не влияет на процесс отбора проб с использованием сорбционных трубок. Это связано с тем, что образующийся твердый хлорид ртути улавливают удерживающие сорбент пробки из стекловаты или предварительные фильтры (при наличии), и затем их анализируют вместе с парами ртути, уловленными сорбентом.

13.12.2 Отсутствуют какие-либо данные о том, улавливаются ли газообразные ртутьорганические соединения сорбентом Anasorb C 300. Ни метод с использованием диффузионной кассеты, ни метод с использованием сорбционной трубки не исследовали в вопросе улавливания и измерения этих соединений. Если газообразные ртутьорганические соединения присутствуют в воздухе и улавливаются, они могут привести к завышению полученного значения массовой концентрации ртути.

13.12.3 Если ртутьорганические соединения содержатся внутри или адсорбированы на взвешенных в воздухе частицах, то они будут уловлены на фильтрах вместе с твердыми частицами неорганических соединений ртути. Эффективность приведенного метода растворения пробы не была оценена в отношении ртутьорганических соединений, но, если они присутствуют в воздухе, это может привести к завышению значения массовой концентрации твердых частиц неорганических соединений ртути.

13.12.4 Любое соединение, поглощающее излучение с той же длиной волны, что и ртуть (253,7 нм), может

оказывать влияние при анализе методом ААС холодного пара. Некоторые летучие органические соединения (например, бензол, толуол, ацетон или четыреххлористый углерод) поглощают излучение на этой длине волны и являются потенциальными помехами при спектральном анализе на содержание ртути. Предполагают, что Anasorb C 300 не улавливает эти соединения во время отбора проб, однако они могут встречаться в качестве загрязняющих веществ в реактивах, используемых при растворении пробы. Устраняют такие аналитические помехи путем использования деионизированной воды, очищенной от органических примесей, и реактивов степени чистоты ч.д.а. или путем вычитания значения холостой пробы. При определении ртути методом АФС холодного пара летучие органические соединения, поглощающие на длине волны 253,7 нм, не оказывают влияния, поскольку они не переизлучают на этой длине волны ([36]).

14 Протокол испытаний

14.1 Запись результатов испытаний

Во время проведения испытаний следует вести подробный отчет, включающий по крайней мере следующую информацию:

- а) заявление о конфиденциальности полученной информации (при необходимости);
- б) полную идентификацию пробы воздуха, в том числе:
 - 1) дату отбора проб,
 - 2) место отбора проб,
 - 3) тип пробы (индивидуальная или стационарная),
 - 4) инициалы и фамилию работника, в зоне дыхания которого проводили отбор проб (или другой способ его идентификации), или место, в котором отбирали пробы воздуха (в случае стационарного отбора проб),
 - 5) краткое описание производственной деятельности, осуществляемой во время отбора проб,
 - 6) уникальный идентификационный код пробы;
- с) ссылку на настоящий стандарт;
- д) марку и тип используемых диффузионных кассет, сорбционных трубок и/или пробоотборников;
- е) марку, тип и диаметр используемого фильтра (при необходимости);
- ф) при отборе проб с использованием насоса - марку и тип используемого насоса, его идентификационные данные;
- г) при отборе проб с использованием насоса - марку и тип используемого расходомера; первичный эталон, по которому проверяли калибровку расходомера; диапазон значений расхода, в котором проверяли калибровку расходомера; атмосферное давление и температуру окружающей среды, при которых проверяли калибровку расходомера (при необходимости);
- h) время начала и окончания периода отбора проб и продолжительность отбора проб в минутах;
- и) при отборе проб с использованием насоса - средний расход во время отбора проб в литрах на минуту;
- j) средние значения температуры окружающей среды и атмосферного давления во время отбора проб (при необходимости);
- к) объем отобранного воздуха в условиях окружающей среды в литрах;
- l) инициалы и фамилию лаборанта, проводившего отбор проб;

m) усредненную по времени массовую концентрацию паров ртути и/или твердых частиц неорганических соединений ртути или общей неорганической ртути (пары ртути и твердые частицы неорганических соединений ртути) в пробе воздуха (в мг/м³) при температуре окружающей среды и атмосферном давлении или, при необходимости, при температуре и давлении, приведенных к стандартным условиям;

n) аналитические величины, используемые для вычисления результата измерения, включая массовые концентрации ртути в холостом растворе и анализируемом растворе пробы и коэффициент разбавления (при необходимости).

Примечание - Если в лаборатории отсутствуют необходимые данные (например, объем отобранного воздуха) для проведения вышеуказанных расчетов, лабораторный протокол может содержать результаты анализа в микрограммах ртути на пробу;

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

p) оценки инструментального предела обнаружения, предела обнаружения метода и предела количественного определения в рабочих условиях; неопределенность измерений в соответствии с [17]; 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 или другую информацию для идентификации лаборанта (лаборантов);

s) дату проведения анализа;

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

14.2 Протокол

Протокол, представляемый лабораторией заказчику, должен включать в себя всю информацию, запрашиваемую заказчиком, в качестве которого могут выступать также надзорные органы и аккредитующие организации.

Приложение А (рекомендуемое)

Руководство по выбору метода отбора паров ртути

А.1 Преимущества и недостатки диффузионного отбора проб

А.1.1 Диффузионные кассеты, используемые для улавливания паров ртути, - небольшие, легкие и не требуют насоса для отбора проб. Отобранные пробы остаются стабильными на протяжении более 30 дней при соблюдении условий хранения, предусмотренных изготовителем кассет. Таким образом, отбор проб может быть осуществлен минимальным набором оборудования, а пробы можно легко отправить на анализ по почте. Кроме того, такой пробоотборник можно использовать несколько раз, поэтому стоимость расходных материалов сведена к минимуму.

А.1.2 Хотя метод с использованием диффузионных кассет наилучшим образом подходит для отбора проб в течение всего рабочего дня, он не подходит для периодов отбора проб менее 6 ч.

А.1.3 Метод с использованием диффузионных кассет не подходит для измерения содержания твердых

частиц неорганических соединений ртути.

А.1.4 Скорость отбора воздуха диффузионных кассет зависит от фронтальной скорости воздуха (см. 13.7.3). В частности, скорость отбора падает в условиях неподвижности воздуха. Это не вносит никаких ограничений во время индивидуального отбора проб, поскольку работник передвигается и конвекционные потоки воздуха, возникающие вследствие тепла тела работника, обеспечивают достаточное движение воздуха. Однако диффузионные кассеты следует использовать с осторожностью при стационарном отборе проб (см. 10.3.3.2.2). При очень высокой скорости ветра может произойти случайное увеличение скорости отбора проб, и необходимо дополнительное экранирование (см. 10.3.3.2.2).

А.1.5 Диффузионные кассеты не применяют, если существует вероятность загрязнения жидкой ртутью, частых соударений или вибрации, в результате которых сорбент может рассыпаться до порошкообразного состояния и высыпаться из сорбционной капсулы.

А.2 Преимущества и недостатки отбора проб с использованием насоса

А.2.1 К преимуществам отбора проб с использованием насоса относят то, что пары ртути и твердые частицы могут быть уловлены одновременно для сравнения с предельным значением для ртути и неорганических соединений ртути. Это может быть достигнуто путем отбора проб с использованием одной сорбционной трубки при условии, что твердые частицы соединений ртути присутствуют в воздухе в небольшом количестве, например в хлор-щелочных процессах. Однако в тех случаях, когда в воздухе присутствует значительное количество твердых частиц соединений ртути, необходимо использовать предварительный фильтр из кварцевого волокна и анализировать его вместе с содержимым сорбционной трубки для получения общей концентрации ртути в воздухе.

А.2.2 Если известно, что вся содержащаяся в воздухе ртуть присутствует в виде твердых частиц, отбор проб может быть осуществлен с использованием только фильтра из кварцевого волокна. Последующий анализ проводят по методике, которая по существу идентична методике, приведенной для анализа проб из сорбционных трубок.

А.2.3 Отбор проб с использованием насоса можно применять для периодов отбора проб, равных 1 ч, с использованием сорбционной трубки, содержащей 200 мг сорбента, или 15 мин с использованием сорбционной трубки, содержащей 500 мг сорбента. Этот метод можно использовать в условиях неподвижности воздуха и сильного ветра, так как скорость отбора проб не зависит от скорости воздуха.

Приложение В (рекомендуемое)

Поправки на температуру и давление

В.1 Корректировка скорости отбора воздуха диффузионных кассет с учетом температуры и давления

Скорость отбора пробы воздуха диффузионных кассет зависит от температуры и давления. При необходимости (см. 10.2.1) вычисляют исправленное значение скорости отбора воздуха по формуле

$$U_{\text{corr}} = U \cdot \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1,5} \cdot \left(\frac{p_2}{p_1} \right),$$

где U_{corr} - скорость отбора пробы, см³/мин, после внесения поправок на температуру и давление;

U - номинальная скорость отбора пробы, см³/мин, установленная изготовителем диффузионной кассеты (см. примечание в 12.1.1);

T_1 - средняя температура атмосферного воздуха, К, в течение периода отбора проб (см. примечание в 12.1.1);

T_2 - температура, К, при которой применяют скорость отбора пробы, установленную изготовителем

диффузионной кассеты [обычно 293 К (см. примечание в 12.1.1)];

p_1 - среднее атмосферное давление, кПа, в течение периода отбора проб (см. примечание в 12.1.1);

p_2 - давление, при котором применяют скорость отбора пробы, установленную изготовителем диффузионной кассеты, кПа, т.е. 101,3 кПа (см. примечание в 12.1.1).

Расчеты показывают, что отклонение скорости отбора воздуха составляет 5% при значениях 96,2 кПа и 106,4 кПа. Оба значения попадают в диапазон нормальных погодных условий на уровне моря (хотя и необычных), а эта разница давлений соответствует изменению высоты примерно на 400 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 (101,3 кПа). Аналогично, отклонение скорости отбора пробы воздуха, равное 5%, наблюдается при 284 К и 303 К.

В.2 Корректировка показаний объемного расхода с учетом температуры и давления

В.2.1 Для измерения объемного расхода предпочтительно использовать пузырьковые расходомеры, поскольку их показания не зависят от температуры и давления. При использовании расходомеров другого типа может потребоваться внесение поправки в показания объемного расхода, если температура и давление во время измерения отличны от температуры и давления, при которых проводилась калибровка расходомера.

В.2.2 Типичным примером необходимости введения поправки на давление и температуру является измерение объемного расхода с помощью расходомера, работающего при постоянном перепаде давлений по переменной площади (сечения). В этом случае исправленное значение объема пробы вычисляют по формуле

$$V_{\text{corr}} = q_V \cdot t \cdot \sqrt{\frac{p_1 \cdot T_1}{p_2 \cdot T_2}},$$

где V_{corr} - объем пробы, дм³, после внесения поправок на температуру и давление;

q_V - средний объемный расход, дм³/мин (см. 12.1.2);

t - продолжительность отбора проб, мин;

p_1 - атмосферное давление, кПа, при калибровке расходомера (см. 8.2.8);

p_2 - среднее атмосферное давление, кПа, во время отбора проб (см. 12.1.2);

T_1 - температура, К, при калибровке расходомера (см. 8.2.8);

T_2 - средняя температура, К, во время отбора проб (см. 12.1.2).

Расчеты показывают, что отклонение объема пробы воздуха от его значения при атмосферном давлении составляет 5% при значениях 91,9 кПа и 112,2 кПа. Оба значения не попадают в диапазон нормальных погодных условий на уровне моря, а эта разница давлений соответствует изменению высоты примерно 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 (101,3 кПа). Аналогично, отклонение объема пробы воздуха, равное 5%, от его значения при стандартной температуре 293 К наблюдается при 264 К и 323 К.

В.2.3 Для расходомера любого другого типа может потребоваться поправка на давление и температуру. При внесении таких поправок следуют инструкциям изготовителя.

В.3 Приведение массовой концентрации ртути, присутствующей в воздухе, к стандартным условиям

При необходимости (см. 10.2.3) приводят результаты измерений массовой концентрации паров ртути к стандартным условиям (например, 293 К и 101,3 кПа) по формуле

$$\rho_{\text{Hg,corr}} = \rho_{\text{Hg}} \cdot \left(\frac{101,3 \cdot T_2}{p_2 \cdot 293} \right),$$

где $\rho_{\text{Hg,corr}}$ - массовая концентрация ртути в пробе воздуха, мг/м³, при стандартных условиях после внесения поправок на температуру и давление;

ρ_{Hg} - массовая концентрация ртути в пробе воздуха, мг/м³, в условиях анализа;

T_2 - средняя температура, К, во время отбора проб;

p_2 - среднее атмосферное давление, кПа, во время отбора проб;

293 - стандартная температура, К;

101,3 - стандартное атмосферное давление, кПа.

Приложение ДА (справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ISO 648:2008	-	*
ISO 1042:1998	-	*
ISO 3585	-	*
ISO 3696:1987	MOD	ГОСТ Р 52501-2005 (ИСО 3696:1987) "Вода для лабораторного анализа. Технические условия"
ISO 7708:1995	IDT	ГОСТ Р ИСО 7708-2006 "Качество воздуха. Определение гранулометрического состава частиц при санитарно-гигиеническом контроле"
ISO 8655-1:2002	-	*
ISO 8655-2:2002	-	*
ISO 8655-5:2002	-	*
ISO 8655-6:2002	-	*
EN 13205:2002	IDT	ГОСТ Р EN 13205-2010 "Воздух рабочей зоны. Оценка характеристик приборов для определения содержания твердых частиц"
<p>* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык или русскоязычную версию данного международного стандарта.</p> <p>Примечание - В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:</p> <p>- IDT - идентичные стандарты;</p> <p>- MOD - модифицированные стандарты.</p>		

Библиография

- [1] United Kingdom Health and Safety Executive (HSE). Methods for the Determination of Hazardous Substances, MDHS 16/2 - Mercury and its inorganic divalent compounds in air: Laboratory method using Hydrar[®] sorbent tubes or diffusive badges, acid dissolution and analysis by cold vapour atomic absorption spectrometry or cold vapour atomic fluorescence spectrometry, HSE Books, London, United Kingdom (2002). www.hse.gov.uk
- [2] Butler O.T., & Howe A.M. Mercury in air: Review of selected sampling and analytical procedures for possible inclusion in a revised MDHS, IS/97/01. Health and Safety Laboratory, Sheffield, United Kingdom, 1997. www.hsl.gov.uk
- [3] Foster R.D., Howe A.M., Gardiner P.H.E. Measurement of mercury in workplace air: Part 1: General details. IS/98/07. Health and Safety Laboratory, Sheffield, United Kingdom, 2002. www.hsl.gov.uk
- [4] Foster R.D., Howe A.M., Gardiner P.H.E. Measurement of mercury in workplace air: Part 2: Development and validation of MDHS 16/2. Health and Safety Laboratory, Sheffield, United Kingdom, 2002. www.hsl.gov.uk
- [5] United States Occupational Safety and Health Administration (OSHA). OSHA Analytical Methods Manual, 2nd Edition: Method No. ID-140 - Mercury vapor in workplace atmospheres (1991), Backup report No. ID-140 - Evaluation of a solid sorbent passive dosimeter for collecting mercury vapor (1989), OSHA, Salt Lake City, UT, USA. www.osha.gov
- [6] United States Occupational Safety and Health Administration (OSHA). OSHA Analytical Methods Manual, 2nd Edition: Method No. ID-145 - Particulate mercury in workplace atmospheres, OSHA, Salt Lake City, UT, USA (1991). www.osha.gov
- [7] United States National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th Edition: Method 6009 - Mercury, U.S. Department of Health and Human Services (NIOSH) Publication 94-113, NIOSH, Cincinnati, OH, USA (1994). NTIS PB 85-179018. www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154
- [8] EN 1540:1998 Workplace atmospheres - Terminology
- [9] EN 1232:1997 Workplace atmospheres - Pumps for personal sampling of chemical agents - Requirements and test methods
- [10] American Conference of Government Industrial Hygienists (ACGIH), Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents; Biological Exposure Indices, ACGIH, Cincinnati, OH, USA (updated annually). www.acgih.org
- [11] EN 838:1995 Workplace atmospheres - Diffusive samplers for the determination of gases and vapours - Requirements and test methods
- [12] EN 1076:1997 Workplace atmospheres - Pumped sorbent tubes for the determination of gases and vapours - Requirements and test methods
- [13] ISO 9169:2006 Air quality - Definition and determination of performance characteristics of an automatic measuring system
- [14] EN 482:1994 Workplace atmospheres - General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents
- [15] ISO 3534-1:2006 Statistics - Vocabulary and symbols - Part 1: Probability and general statistical terms
- [16] ISO/IEC Guide 99:2007 International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM)
- [17] ISO/IEC Guide 98-3:2008 Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)
- [18] ISO 6955:1982 Analytical spectroscopic methods - Flame emission, atomic absorption, and atomic fluorescence - Vocabulary
- [19] EN 689:1995 Workplace atmospheres - Guidance for the assessment of exposure to chemical agents for comparison with limit values and measurement strategy
- [20] Rathje A.O., Marcero D.H., Dattilo D. Personal monitoring technique for mercury vapor in air and determination by flameless atomic absorption. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1974, 35, p.571
- [21] Rathje A.O., & Marcero D.H. Improved hopcalite procedure for the determination of mercury vapor in air by flameless atomic absorption. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1976, 5, p.311
- [22] Inc S.K.C. Product data bulletin: Inorganic mercury passive sampler, Form No.1096 (Rev 0112). SKC Inc, Eighty Four: 2001. www.skcinco.com
- [23] Inc S.K.C. Operating instructions: Passive sampler for mercury, Catalog No. 520 Series, Form No.3758 (Rev 9706). SKC Inc, Eighty Four: 1997
- [24] Inc S.K.C. Certificate of quality: Anasorb C 300 sorbent tubes, Catalog No. 226-17-1A, Form No.37312 (Rev 9711). SKC Inc, Eighty Four: 1997
- [25] Inc SKC Operating instructions for mercury sample tubes Catalog No. 226-17-1 and 226-17-3, SKC Inc, Eighty Four, PA, USA (no publication date given)

- [26] Menke R., & Wallis G. Detection of mercury in air in the presence of chlorine and water vapour. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1980, 41, p.120
- [27] Septon J. An evaluation of hopcalite sampling methods for mercury, OSHA PE-15, United States Occupational Safety and Health Administration. OSHA, Salt Lake City: 1994. www.osha.gov
- [28] ASTM D 4840-88 Standard practice for chain-of-custody procedures
(Reapproved 2003)
- [29] Kennedy E.R., Fischbach T.J., Song R., Eller P.M., Shulman S. Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation, United States National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH, Cincinnati: 1995. www.cdc.gov/niosh/docs/95-117
- [30] ASTM E 882-87 Standard Guide for Accountability and Quality Control in the Chemical Analysis Laboratory
(Reapproved 1998)
- [31] ISO 9004:2009 Quality management systems - Guidelines for performance improvement
- [32] Ellison S.L.R., & Barwick V.J. Estimating measurement uncertainty: reconciliation using a cause and effect approach. Accred. Qual. Assur. 1998, 3, p.101
- [33] Ellison S.L.R., & Barwick V.J. Using validation data for ISO measurement uncertainty investigation. Part 1. Principles of an approach using cause and effect analysis. Analyst (Lond.). 1998, 123, p.1387
- [34] EN 13890:2002 Workplace atmospheres - Procedures for measuring metals and metalloids in airborne particles - Requirements and test methods
- [35] ISO 16107:2007 Workplace atmospheres - Protocol for evaluating the performance of diffusive samplers
- [36] West C.D. Relative effect of molecular absorption on atomic absorption and atomic fluorescence. Anal. Chem. 1974, 46, p.797
- [37] ASTM E 1370-96 Standard Guide for Air Sampling Strategies for Worker and Workplace Protection
- [38] ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны¹⁾

¹⁾Добавлено по сравнению с оригиналом.

УДК 504.3:006.354

ОКС 13.040.30

Ключевые слова: воздух рабочей зоны, ртуть, неорганические соединения ртути, массовая концентрация паров, метод определения, атомно-адсорбционная спектрометрия, атомно-флуоресцентная спектрометрия

Электронный текст документа
подготовлен АО "Кодекс" и сверен по:
официальное издание
М.: Стандартинформ, 2020