Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций алюминия и диалюминия триоксида (оксида алюминия) в пыли взрывчатых веществ воздуха рабочей зоны методом фотометрии

Методические указания
МУК 4.1.2466—09

Издание официальное

Москва • 2009

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций алюминия и диалюминия триоксида (оксида алюминия) в пыли взрывчатых веществ воздуха рабочей зоны методом фотометрии

Методические указания
МУК 4.1.2466—09

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** массовых концентраций алюминия и диалюминия триоксида (оксида алюминия) в пыли взрывчатых веществ воздуха рабочей зоны методом фотометрии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.—20 с.

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

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

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

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

5. Вводятся в действие с 29 апреля 2009 г.

6. Введены на основании МУ № 3110—84 «Методические указания по раздельному фотометрическому измерению концентраций магния, алюминия и их окислов в воздухе рабочей зоны», утв. 26.10.1984 зам. Главного государственного санитарного врача СССР А. И. Заиченко.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25

Тираж 200 экз.

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

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

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

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций алюминия и диалюминия триоксида (оксида алюминия) в пыли взрывчатых веществ воздуха рабочей зоны методом фотометрии

Методические указания
МУК 4.1.2466—09

1. Общие положения и область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воздуха рабочей зоны для определения в нем алюминия и оксида алюминия методом фотометрии в диапазоне массовых концентраций от 0,4 до 8,0 мг/м^3.

Погрешность измерений соответствует характеристикам, приведенным в табл. 1.

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

Методические указания по измерению массовых концентраций алюминия и оксида алюминия в воздухе рабочей зоны методом фотометрии предназначены для лабораторий «ФГУЗ ЦГиЭ», санитарных лабораторий промышленных предприятий при осуществлении контроля

за содержанием алюминия и оксида алюминия в воздухе рабочей зоны, а также научно-исследовательских институтов и других заинтересованных министерств и ведомств.

2. Характеристика вещества

2.1. Алюминий.

2.1.1. Химический символ: Al.

2.1.2. Молекулярная масса: 26,98.

2.1.3. Регистрационный номер CAS: отсутствует.

2.1.4. Физико-химические свойства.

Алюминий – серебристый металл, плотность 2,7 г/см^3, температура плавления 660,1 °С, температура кипения (2 348—2 486) °С, нерастворим в воде. Легко растворяется в разбавленных серной, соляной и азотной кислотах. Концентрированные кислоты на алюминий не действуют. Растворим в щелочах с образованием алюминатов, а также в растворах аммиака.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

2.1.5. Токсикологическая характеристика.

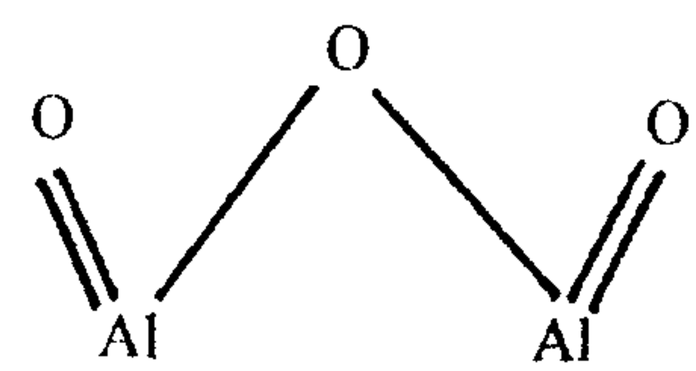
Алюминий обладает общим характером действия, поражает главным образом легкие.

Максимальная разовая предельно допустимая концентрация алюминия ($ПДК_{м.р}$) в воздухе рабочей зоны 6 мг/м^3.

Среднесменная предельно допустимая концентрация ($ПДК_{с.с.}$) алюминия в воздухе рабочей зоны 2 мг/м^3, класс опасности – 3.

2.2. Оксид алюминия

2.2.1. Структурная формула



2.2.2. Эмпирическая формула: Al_2O_3.

2.2.3. Молекулярная масса 101,96.

2.2.4. Регистрационный номер CAS: 1344-28-1.

2.2.5. Физико-химические свойства.

Оксид алюминия – бесцветные кристаллы, температура плавления (2010—2050) °С, температура кипения 2980 °С, плотность (3,5—3,97) г/см^3.

Оксид алюминия в воде нерастворим, растворяется в кислотах и щелочах.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

2.2.6. Токсикологическая характеристика.

Оксид алюминия обладает общетоксическим действием.

Среднесменная предельно допустимая концентрация (ПДК$_{с.с}$) оксида алюминия в воздухе рабочей зоны 6 мг/м^3. Класс опасности – 4.

3. Метрологические характеристики методики выполнения измерений

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

Таблица 1

Метрологические характеристики методики выполнения измерений

Диапазон измерений массовых концентраций алюминия, мг/м^3	Доверительные границы относительной погрешности ±δ, % отн.	Предел повторяемости r_δ, % отн.	Предел воспроизводимости R_δ, % отн.
От 0,40 до 8,0 вкл.	25	21	23

4. Метод измерений

Измерение массовых концентраций алюминия выполняют методом фотометрии.

Определение основано на взаимодействии иона алюминия с арсеназо-1 при pH (4—6) и образовании комплексного соединения, окрашенного в фиолетовый цвет. Измерения проводят при длине волны 590 нм (чувствительность 2), используя оранжевый светофильтр в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

Отбор проб проводят с концентрированием на фильтр АФА ХП-10.

Нижний предел измерения содержания алюминия в анализируемом объеме пробы – 1,0 мкг.

Нижний предел измерения массовой концентрации алюминия в воздухе – 0,40 мг/м^3 (при отборе 30 дм^3 воздуха).

Определению не мешают магний и хром (YI), марганец, цинк, титан. Влияние железа и меди устраняется в процессе анализа.

5. Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

5.1. Средства измерений

Колориметр фотоэлектрический типа КФК-2	ТУ 3-3.1766, Госреестр № 11598-02
Весы лабораторные высокого (II) класса точности с пределом взвешивания 200 г	ГОСТ 24104, Госреестр № 19874-02
Гири, набор (1—100) г	ГОСТ 7328
Колбы мерные 2-10-2; 2-25-2; 2-100-2	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 1-1-1-0,5; 1-2-2-1; 1-2-2-5; 1-2-2-10	ГОСТ 29227
Пипетки с одной отметкой 2-2-10	ГОСТ 29169
Пробирки колориметрические П-2-10-14/23 ХС	ГОСТ 1770
Анализатор жидкости pH-метр (иономер) типа АНИОН	ТУ ИНФ 2.840.005, Госреестр № 20802-01
Прибор для отбора проб воздуха типа ПА-40М-1	ГОСТ Р 51945; ТУ 4215-008-9906142—01; Госреестр СИ № 21456-06
Государственный стандартный образец состава раствора ионов алюминия ГСО № 7269 ($C_{атт}$ = 1,00 г/дм^3)	
Термометр лабораторный с ценой деления 1 °С	ГОСТ 27544, Госреестр № 251-90
Барометр-анероид типа БАММ-1	ГОСТ 6359, Госреестр № 5738-76
Психрометр аспирационный МВ-4М	ТУ 25.1607.054, Госреестр № 10069-01
Секундомер	ТУ 25-1819.0021, Госреестр № 11519-06
Микропипетки вместимостью 0,05 см^3 и 0,1 см^3, второй класс точности	ГОСТ 29169

5.2. Вспомогательное оборудование

Муфельная печь МИМП-УЭ	ТУ 3442.002.24662585—01
Тигли платиновые	ГОСТ 19908

Фильтродержатель ИРА	ТУ 95 1021
Щипцы тигельные	

5.3. Реактивы и материалы

Калий-алюминий сернокислый 12-водный (квасцы алюмокалиевые), чда	ГОСТ 4329
Соляная кислота, ч, уд.вес 1,19 г/см^3	ГОСТ 3118
Калия пиросульфат, ч	ГОСТ 7172
Арсеназо-1 (уронон)	МРТУ 6-09-3547-67
Гексаметилентетрамин (уротропин)	ФАРМ
Кислота аскорбиновая	ФАРМ
Тиомочевина	ГОСТ 6344
Спирт этиловый (ректификат)	ГОСТ 18300
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Фильтры обеззоленные «Белая лента»	ТУ 6-09-1678—77
Фильтр АФА ХП-10	ТУ 95-1892—89
Воронки химические В-30-50-ХС	ГОСТ 25336

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

6. Требования безопасности

При выполнении измерений необходимо соблюдать:

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

6.2. Меры противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.3. Требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019 при выполнении измерений с использованием фотоэлектроколориметра.

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

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

6.6. Работы, связанные с алюминием, следует проводить в соответствии с правилами безопасной работы в химической лаборатории и инструкцией по технике безопасности для работников химических лабораторий конкретного предприятия.

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

6.8. Эксплуатация электропечи должна производиться в строгом соответствии с «Правилами устройства электроустановок потребителей» и «Правилами технической эксплуатации электроустановок потребителей». Должны быть соблюдены «Требования к электрической прочности и электрическому сопротивлению изоляции электропечей» и «Требования к электробезопасности и защитному заземлению электропечей» (ГОСТ 12.2.007.0).

7. Требования к квалификации оператора

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

8. Условия измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

9. Подготовка к выполнению измерений

9.1. Подготовка посуды

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

9.2. Приготовление растворов

9.2.1. Основной стандартный раствор алюминия

Основной стандартный раствор алюминия с массовой концентрацией 500 мкг/см^3 готовят одним из двух способов.

9.2.1.1. Способ 1. Основной стандартный раствор алюминия. Растворяют (0,8790 ± 0,0001) г алюмо-калиевых квасцов примерно в 50 см^3 подогретой дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 100 см^3, прибавляют 0,3 см^3 концентрированной соляной кислоты, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение месяца.

9.2.1.2. Способ 2. Основной стандартный раствор алюминия. Раствор с массовой концентрацией алюминия 500 мкг/см^3 готовят из ГСО № 7269 методом объёмного разбавления. Для этого вскрывают три ампулы, содержимое выливают в сухой стакан, отбирают пипеткой вместимостью 10 см^3 12,5 см^3 стандартного образца ($C_{атт}$ = 1,00 мг/см^3), переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, добавляют 0,08 см^3 концентрированной соляной кислоты и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки. Раствор устойчив в течение месяца.

9.2.2. Стандартный раствор алюминия № 1

Стандартный раствор алюминия № 1 с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 готовят путём разбавления основного стандартного раствора в 5 раз дистиллированной водой. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 см^3 вносят 5 см^3 основного стандартного раствора с массовой концентрацией 500 мкг/см^3 и объём доводят до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение недели.

9.2.3. Стандартный раствор алюминия № 2

Стандартный раствор алюминия № 2 с массовой концентрацией 50 мкг/см^3 готовят путём разбавления стандартного раствор а алюминия № 1 в два раза дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 25 см^3. Раствор устойчив в течение недели.

9.2.4. Арсеназо-1, 0,05 % раствор

Арсеназо-1 предварительно очищают путём перекристаллизации избыточного количества вещества из смеси этилового спирта с водой в отношении (1 : 1) с последующим промыванием полученного осадка этиловым спиртом и просушиванием при комнатной температуре.

Для приготовления 0,05 % раствора арсеназо-1 взвешивают 0,05 г вещества и приливают 99,95 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранится в течение 1 месяца.

9.2.5. Уротропин, 25 % раствор

25 % раствор уротропина (гексаметилентетрамина) готовят растворением 25,00 г уротропина в 75,0 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение месяца.

9.2.6. Аскорбиновая кислота, 0,5 % раствор

0,5 % раствор аскорбиновой кислоты готовят растворением 0,50 г кислоты в 99,5 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор применяют свежеприготовленным.

9.2.7. Тиомочевина, 5 % раствор

5 % раствор тиомочевины готовят растворением 5,00 г вещества в 95,0 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение 10 дней.

9.2.8. Соляная кислота, 2 н раствор

2 н раствор соляной кислоты готовят разбавлением 170,0 $см^3$ концентрированной соляной кислоты (уд. вес 1,19 г/$см^3$) в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$. Отмеренный объем кислоты осторожно при перемешивании вливают в воду и доводят объем раствора водой до метки. Раствор устойчив в течение месяца.

9.3. Подготовка прибора

Подготовку фотоэлектроколориметра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.4. Установление градуировочной характеристики

Для получения исходных данных, на основании которых устанавливают градуировочную характеристику, на фильтры АФА-ХП-10, предварительно помещённые в бюксы, наносят несколько капель этанола, затем каплями соответствующие стандартные растворы пипеткой вместимостью 1 $см^3$ согласно табл. 2.

Таблица 2

Содержание алюминия, нанесённого на фильтры АФА-ХП-10

Порядковый номер	1	2	3	4	5	6	7
Объём стандартного раствора алюминия № 2 с массовой концентрацией 50 мкг/см^3 нанесенный на фильтр	0	0,25	0,50	–	–	–	–
Объём стандартного раствора алюминия № 1 с массовой концентрацией 100 мкг/см^3, нанесённый на фильтр, см^3	–	–	–	0,50	0,75	–	–
Объём основного стандартного раствора алюминия с массовой концентрацией 500 мкг/см^3, нанесённый на фильтр, см^3	–	–	–	–	–	0,25	0,50
Содержание алюминия, нанесённого на фильтр, мкг	0	12,50	25,00	50,00	75,00	125,00	250,00

После нанесения стандартных растворов алюминия на фильтры их подсушивают на воздухе при комнатной температуре.

Каждый фильтр помещают в платиновый тигель. Тигель с фильтром ставят в холодную муфельную печь и осторожно, постепенно повышая температуру в печи до 500 °С, избегая воспламенения, фильтр озоляют. После этого тигель с содержимым прокаливают при (600—650) °С в течение 30 мин в муфельной печи.

После охлаждения в тигель вносят 0,50 г пиросульфата калия, хорошо перемешивают и сплавляют, постепенно повышая температуру до (700 ± 10) °С. Выдерживают тигель при этой температуре 10 мин, затем охлаждают. Плав растворяют в 10 см^3 горячей дистиллированной воды. Раствор фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 25 см^3. Фильтр промывают горячей дистиллированной водой. После охлаждения доводят объём раствора в колбе до метки. При соблюдении указанного температурного режима при сплавлении пиросульфата калия pH раствора будет не ниже (4—6). Аналогично обрабатывается чистый фильтр АФА-ХП-10.

Полученные растворы с концентрациями 0,5 мкг/см^3, 1 мкг/см^3, 2 мкг/см^3, 3 мкг/см^3, 5 мкг/см^3, 10 мкг/см^3 являются градуировочными и используются для установления градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности раствора от массы алюминия, устанавливают по шес-

ти сериям растворов из пяти параллельных определений в каждой серии согласно табл. 3.

Таблица 3

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении алюминия

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6	7
Концентрация градуировочного раствора алюминия, мкг/см^3	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	10,0
Объём градуировочного раствора, см^3	по 2,0 см^3 во все пробирки						
Объём дистиллированной воды, см^3	по 3,0 см^3 во все пробирки						
Объём 2 н раствора соляной кислоты, см^3	по 0,2 см^3 во все пробирки						
Объём 5 % раствора тиомочевины, см^3	по 1,0 см^3 во все пробирки						
Объём 0,5 % раствора аскорбиновой кислоты, см^3	по 0,5 см^3 во все пробирки						
Объём 0,05 % раствора арсеназо-1, см^3	по 1,0 см^3 во все пробирки						
Объём 25 % раствора уротропина, см^3	по 0,5 см^3 во все пробирки						
Содержание алюминия в анализируемом объёме раствора, мкг	0,0	1,0	2,0	4,0	6,0	10,0	20,0

После добавления дистиллированной воды и каждого реактива, согласно табл. 3, содержимое пробирок тщательно перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность анализируемых растворов по отношению к раствору сравнения, не содержащему определяемого вещества (раствор № 1 табл. 3).

Градуировочные растворы устойчивы 1 ч 30 мин.

Измерение выполняют на фотоэлектроколориметре при длине волны 590 нм, используя оранжевый светофильтр, в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

Результаты измерений заносят в табл. 4.

Таблица 4

Результаты измерений градуировочных растворов

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

9.4.1. Построение градуировочной характеристики

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

$$y = a + в \cdot x, \text{ где} \tag{1}$$

y – измеренное значение оптической плотности градуировочного раствора;

a и $в$ – коэффициенты регрессии;

x – содержание алюминия в градуировочном растворе, мкг.

Коэффициенты a и $в$ рассчитывают по формулам:

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

$$в = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \bar{y}_m - \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \sum_{i=1}^{n} \bar{y}_m}{n \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}, \text{ где} \tag{3}$$

n – количество измеряемых концентраций градуировочных растворов алюминия;

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

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

Полученные коэффициенты a и $в$ подставляют в формулу (1) и рассчитывают

$$\left.\begin{array}{l} y_1^{теор} = a + в \cdot x_1 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ y_n^{теор} = a + в \cdot x_n \end{array}\right\} \qquad (4)$$

На основании полученных данных строят градуировочную характеристику.

Для этого на оси абсцисс откладывают значения x, мкг – содержание алюминия в растворе, указанные в табл. 4, а на оси ординат – $y^{теор}$ – значения оптической плотности растворов, найденные по формуле (4).

9.4.2. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится при смене реактивов, используемых для анализа, при освоении методики новым исполнителем, при неудовлетворительных результатах внутрилабораторного оперативного контроля или внешнего контроля качества.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится не реже одного раза в квартал или непосредственно перед проведением анализа, если анализ проводится реже одного раза в квартал.

Для контроля стабильности используют градуировочные растворы, приготовленные по 9.4 с содержанием алюминия 1,0; 4,0 и 10,0 мкг.

Измерение каждого градуировочного раствора проводят не менее 3-х раз.

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

$$\left|\bar{X} - C\right| \le 1,64 \cdot \frac{\sigma_г}{\sqrt{k}}, \text{ мкг}, \ P = 0,90, \text{ где} \qquad (5)$$

$\bar{X}$ – среднеарифметический результат измерения содержания алюминия в градуировочном растворе, по имеющейся градуировочной характеристике, мкг;

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

σ_I – показатель внутрилабораторной прецезионности, обусловленный нестабильностью градуировочной характеристики, мкг, который рассчитывают по формуле:

$$\sigma_I(\delta) = \frac{\delta \cdot C \cdot 0,84}{1,96}, \text{ мкг, где} \qquad (6)$$

δ – доверительные границы относительной погрешности, отн. единицы;

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

Контроль стабильности градуировочной характеристики может быть выполнен только для того диапазона измерений, в котором реализуется данная методика анализа в конкретной лаборатории. В этом случае выбираются три точки диапазона измерений, соответствующие (7,5 ± 2,5), (50 ± 5), (95 ± 5) % этого диапазона.

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

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

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

9.5. Отбор проб воздуха

Отбор проб проводят с учетом требований ГОСТ 12.1.005 и Р 2.2.2006—05 (прилож. 9, обязательное, п.п. 2, 3).

Воздух с объёмным расходом 5 дм^3/мин аспирируют через фильтр АФА-ХП-10, помещенный в фильтродержатель. Для измерения алюминия в диапазоне концентраций от 0,4 мг/м^3 до 8 мг/м^3 необходимо отобрать 31 дм^3 воздуха. При отборе измеряют расход, время, атмосферное давление, температуру воздуха.

Экспонированные фильтры складывают пополам (запыленной поверхностью вовнутрь), помещают в конверт из кальки или полиэтилена и заворачивают в черную бумагу. До проведения анализа фильтры могут храниться не более 30 дней.

10.1. Выполнение измерений

10.1. Фильтр с пробой помещают в платиновый тигель. Тигель с фильтром ставят в холодную муфельную печь и осторожно, постепенно повышая температуру в печи до 500 °С, избегая воспламенения, фильтр озоляют. После этого тигель с содержимым прокаливают при (600—650) °С в течение 30 мин в муфельной печи.

После охлаждения в тигель вносят 0,50 г пиросульфата калия, хорошо перемешивают и сплавляют, постепенно повышая температуру до (700 ± 10) °С. Выдерживают тигель при этой температуре до образования плава в течение 10 мин, затем охлаждают. Плав растворяют в 10,0 $см^3$ горячей дистиллированной воды. Раствор фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$. Фильтр промывают горячей дистиллированной водой. После охлаждения доводят объем раствора в колбе до метки. При соблюдении указанного температурного режима при сплавлении пиросульфата калия pH раствора будет не ниже (4—6).

10.2. В пробирку с притёртой пробкой отбирают 2,0 $см^3$ анализируемого раствора и доводят дистиллированной водой до объёма 5,0 $см^3$. Во все пробирки добавляют по 0,2 $см^3$ 2 н раствора соляной кислоты, по 1,0 $см^3$ 5 % раствора тиомочевины, по 0,5 $см^3$ 0,5 % раствора аскорбиновой кислоты, по 1,0 $см^3$ 0,05 % раствора арсеназо-1 и по 0,5 $см^3$ 25 % раствора уротропина.

После добавления каждого реактива содержимое пробирки тщательно перемешивают.

Через 15 мин измеряют на фотоэлектроколориметре величину оптической плотности растворов при длине волны 590 нм (оранжевый светофильтр) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм по отношению к раствору сравнения не содержащему определяемого вещества.

Раствор сравнения готовят параллельно с обработкой проб путем сжигания чистого фильтра и сплавления его с пиросульфатом калия аналогично обработке пробы.

По измеренному значению оптической плотности, используя градуировочную характеристику, определяют соответствующее значение содержания алюминия в анализируемом объеме раствора.

11. Вычисление результатов измерений

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

$$C = \frac{a \cdot B}{d \cdot V_{20}}, \text{ где} \qquad (7)$$

a – содержание алюминия в анализируемом объеме раствора пробы, найденное или рассчитанное с помощью градуировочной характеристики, мкг;

B – общий объем раствора пробы, см^3;

d – объем раствора пробы, взятый для анализа, см^3;

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

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

$$V_{20} = \frac{V_t \cdot 293 \cdot P}{(273 + t) \cdot 101{,}33}, \text{ где} \qquad (8)$$

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

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

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

Для пересчета массовой концентрации алюминия в оксид алюминия следует полученный результат умножить на коэффициент 1,89.

12. Оформление результатов измерений

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

$$\overline{C} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{C} \text{ при } P = 0{,}95, \text{ где} \qquad (9)$$

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

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

Результат измерений округляют до двух значащих цифр после запятой в диапазоне измерений (0,40—1,00) мг/м^3 и до одной значащей цифры – в диапазоне (1,0—8,0) мг/м^3.

Результаты измерений оформляют записью в журнале.

В случае, если значение массовой концентрации алюминия в воздухе рабочей зоны ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале: «массовая концентрация алюминия в воздухе рабочей зоны менее 0,40 мг/м^3 (более 8,0 мг/м^3)».

13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

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

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

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

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

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из 6 проб требуется 4 часа.

Библиография

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

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

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

4. ГОСТ 6359—75. Барографы метеорологические анероидные.

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

6. ГОСТ 29169—91 (ИСО 648-77). Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

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

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

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

10. ГОСТ 6709—72. Вода дистиллированная. Технические условия.

11. ГОСТ 4329—77. Квасцы алюмокалиевые. Технические условия.

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

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

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

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

16. ГОСТ Р 8.563—96 (с изм. № 1, 2). ГСИ. Методики выполнения измерений.

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

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

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

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

21. ТУ 25-1819.0021—90. Секундомер.

22. ТУ 25.1607.054—85. Психрометр аспирационный.

23. ТУ 4215-008-39906142—01. Прибор для отбора проб воздуха ПА-300М.

24. ТУ 4215-008-9906142—01. Прибор для отбора проб воздуха ПА-40М.

25. ТУ 16-681.139—86. Шкаф сушильный электрический типа СНОЛ.

26. ГОСТ 3118—77. Соляная кислота. Технические условия.

27. ГОСТ 7172—76. Калия пиросульфат. Технические условия.

28. МРТУ 6-09-3547—67. Арсеназо-1. технические условия.

29. ГОСТ 6344—73. Тиомочевина. Технические условия.

30. ГОСТ 18300—87. Спирт этиловый ректификованный. Технические условия.

31. ТУ 6-09-16-78—77. Фильтры обеззоленные. «Белая лента». «Синяя лента».

32. ТУ 95 1021—82. Фильтродержатели. Технические условия.

33. ТУ ИНФ 2.840.005. Анализаторы жидкости серии Анион 4100. Технические условия.

34. ГОСТ 12.1.005—88 (с изм. 1). ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

35. ГОСТ 12.2.007.0—75. ССБТ. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности.

36. ТУ 3442.002.24662585—01. Печь муфельная серии МИМП-УЭ.

37. ТУ 95-1982—89. Аналитические фильтры АФА-ВП.

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

39. МУ № 3130—84. Методические указания по раздельному фотометрическому измерению концентраций магния, алюминия и их окислов в воздухе рабочей зоны.