ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И КОНТРОЛЮ
ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

СБОРНИК МЕТОДИК ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ

Ленинград
Гидрометеоиздат
1987

gost.e-ecolog.ru

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И КОНТРОЛЮ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

СБОРНИК МЕТОДИК ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ



ЛЕНИНГРАД ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ 1987

УДК 504.064.38

С $\frac{1903040000\text{-}194}{069\ (02)\text{-}87}$ Без объявл.

© Госкомгидромет СССР, 1987

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с научно-технической программой ГКНТ 0.85.04 «Создать и внедрить эффективные методы и средства контроля загрязнения окружающей среды» организациями ряда министерств и ведомств за период 1982—1985 гг. подготовлены методики по определению содержания загрязняющих веществ в промышленных выбросах в атмосфере.

Работа проводилась под научно-методическим руководством Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова (зав. отделом профессор М. Е. Берлянд).

В настоящий сборник включены методики определения концентраций диоксида серы, оксидов азота, серной кислоты, монооксида углерода, сероводорода, аммиака, сероуглерода, хлора, брома, хлористого водорода, бромистого метила, газообразных и твердых фторидов, суммы углеводородов, пыли и соединений металлов, ранее опубликованные в «Сборнике методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах», М., 1984—1985 гг., ч. I и II, а также ряд вновь разработанных методик определения содержания различных органических загрязняющих веществ, наиболее часто встречающихся в промышленных выбросах в атмосферу.

Помещенные в сборнике методики основаны на титрометрическом, спектрофотометрическом, потенциометрическом, газохроматографическом и других современных физико-химических методах анализа. Наряду с традиционным отбором проб в жидкостные поглотители в ряде методик применяется перспективный метод отбора проб на твердые и пленочные сорбенты с использованием сорбционных трубок.

На основе опубликованных методик разработаны отраслевые стандарты: ОСТ «Охрана природы. Атмосфера. Определение параметров выбросов диоксида серы в атмосферу от предприятий цветной металлургии» (Гинцветмет); ОСТ «Охрана природы. Атмосфера. Определение параметров выбросов окиси углерода (ВНИИэнергоцветмет); ОСТ «Охрана природы. Атмосфера. Определение параметров выбросов соединений серы в атмосферу от предприятий цветной металлургии» (Гинцветмет).

В подготовке сборника участвовали от Управления нормирования и надзора за выбросами в природную среду Госкомгидромета С. Т. Евдокимова, В. Т. Григорьян, от Госконтрольатмосферы – И. А. Васильева, от ГГО им. А. И. Воейкова – Н. Ш. Вольберг, Е. Н. Семенюк, В. В. Цибульский.

Организации-разработчики и основные исполнители указаны в тексте соответствующих методик.

Предложения по дальнейшему совершенствованию опубликованных методик направлять в адрес организаций-разработчиков и Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова.

1. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ И ОБЪЕМА ГАЗОВ В ГАЗОХОДЕ [1]

1. Назначение методики. Методика рекомендуется для измерения скорости газа в газоходах, равной 4 м/с или более.

2. Метод измерения. С помощью пневмометрических трубок и микроманометров производится измерение динамического напора газа $P_д$, представляющего собой разность между полным $P_п$ и статическим $P_с$ напорами и последующий расчет скорости газа по формуле

$$w = \sqrt{\frac{2gP_д}{t}}; \qquad (1)$$

где w — скорость газа в газоходе, м/с; $P_д$ — динамический напор газа в данной точке, мм вод. ст.; g — ускорение свободного падения ($g = 9{,}81$ м/с^2); γ_t — плотность газа при рабочих условиях, кг/м^3.

Динамический напор газа определяют по формуле:

$$P_д = B\psi KK', \qquad (2)$$

где B — отсчет по шкале микроманометра, мм; ψ — коэффициент, зависящий от угла наклона измерительной трубки микроманометра; K — коэффициент пневмометрической трубки (для трубок конструкции институтов Гинцветмета и НИИОГаза он равен 0,48–0,56, а для трубок Пито — Прандтля 0,9—1,0); K' — коэффициент, учитывающий поправку на фактическую плотность спирта:

$$K' = \frac{\gamma_ж}{\gamma_с}.$$

Здесь $\gamma_с$ — плотность спирта для микроманометра, $\gamma_ж$ — плотность жидкости в манометре.

Плотность газа при рабочих условиях определяют по формуле

$$\gamma_t = 0{,}359\gamma_0 \frac{P + \Delta P}{273 + t}, \qquad (3)$$

где γ_0 — плотность газа при нормальных условиях ($t = 0$ °С, $P = 760$ мм рт. ст.), кг/м^3; ΔP — избыточное давление (разрежение) газа в газоходе, мм рт. ст.; t — температура газа в газоходе, °С; P — атмосферное давление, мм рт. ст.

[1] Методику подготовил Западно-Сибирский региональный научно-исследовательский институт Госкомгидромета (А. П. Быков).

Плотность газа при нормальных условиях рассчитывают по формуле

$$\gamma_0=\frac{1}{100}\left(\frac{am_1}{22{,}4}+\frac{bm_2}{22{,}4}+\ldots+\frac{km_n}{22{,}4}\right), \tag{4}$$

где m_1, m_2, . . , m_n — значения молекулярной массы компонентов газовой смеси; a, b, k — концентрации компонентов газовой смеси, %; 22,4 — мольный объем при нормальных условиях, м^3/кмоль.

Если известны значения плотностей при нормальных условиях отдельных компонентов $\gamma_{01}+\gamma_{02}+\ldots+\gamma_{0n}$, то плотность смеси рассчитывают по формуле

$$\gamma_0=\frac{a\gamma_{01}+b\gamma_{02}+\ldots+k\gamma_{on}}{100}. \tag{5}$$

Для приближенных расчетов плотность дымовых газов принимают равной плотности воздуха ($\gamma_0=1{,}29$ кг/м^3).

Известно, что скорости газа в различных точках сечения газохода неодинаковы, поэтому необходимо предварительно найти коэффициент распределения скоростей по сечению газохода $\alpha_{ср}$, представляющий собой отношение средней скорости ($w_{ср}$ м/с) газа в газоходе к скорости по оси (w_0 м/с):

$$\alpha_{ср}=\frac{w_{ср}}{w_0}. \tag{6}$$

Для определения $w_{ср}$ газоход круглого сечения условно разбивают на несколько концентрических колец (рис. 1.1 а). Замеры скорости производят одновременно в данной точке сечения газохода и по его оси. Схема установки приборов при измерении скоростей показана на рис. 1.2. Среднюю скорость газа в газоходе определяют по формуле

$$w_{ср}=\frac{1}{n}(w_{x1}+w_{x2}+\ldots+w_{xn}), \tag{7}$$

где n — число колец; w_{x1}, w_{x2} — скорости газа в этих кольцах, м/с.

На практике для сокращения объема вычислительной работы при расчете скоростей газа в газоходе рекомендуется для определения $\alpha_{ср}$ пользоваться следующими отношениями:

$$\alpha_1=\frac{w_{x1}}{w_{01}}=\sqrt{\frac{P_{x1}}{P_{01}}};\qquad \alpha_2=\frac{w_{x2}}{w_{02}}=\sqrt{\frac{P_{x2}}{P_{02}}}, \tag{8}$$

где P_{x1}; P_{x2} — измеренные динамические напоры в соответствующих точках сечения газохода, мм вод. ст.; P_{01}; P_{02} — измеренные одновременно динамические напоры по оси газохода, мм вод. ст.;

$$\alpha_{ср}=\frac{\alpha_1+\alpha_2+\ldots+\alpha_n}{n}, \tag{9}$$

где n — число точек измерения.

При одновременных замерах необходимо использовать пневмометрические трубки с одинаковым коэффициентом K и микроманометры одного типа.

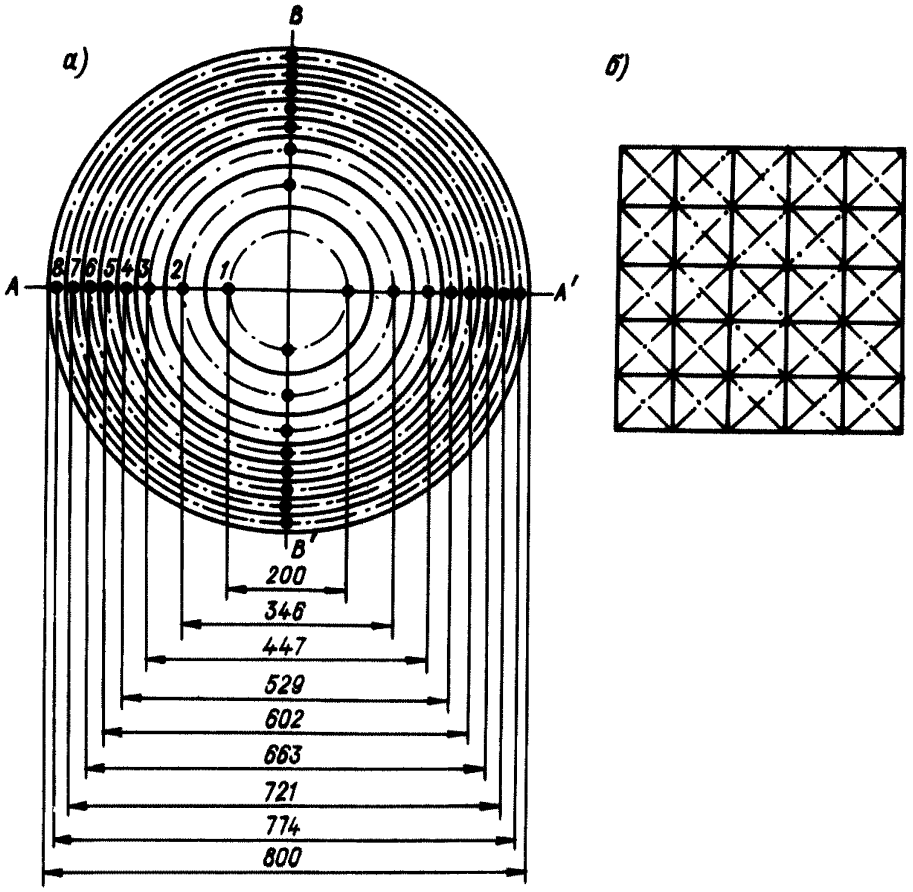


Рис. 1.1. Схема расположения точек измерения динамического напора газа. *а* — в газоходе круглого сечения, *б* — в газоходе прямоугольного сечения.

Точки замеров динамического напора определяют по формуле

$$D_x = D\sqrt{\frac{2x-1}{2}}, \qquad (10)$$

где D_x — диаметр газохода, на котором лежат точки замеров, мм; x — порядковый номер кольца.

Число колец, на которые разбивают сечение газохода, зависит от характера распределения скоростей газа по сечению. С уменьшением симметричности и равномерности распределения скоростей, а также с увеличением диаметра газохода число колец должно увеличиваться.

Достаточно надежные результаты можно получить при следующих соотношениях числа колец и диаметра трубы:

Диаметр труб, мм	200	200—400	400—600	600—800	800—1000	1000
Число колец	3	4	5	6	8	10

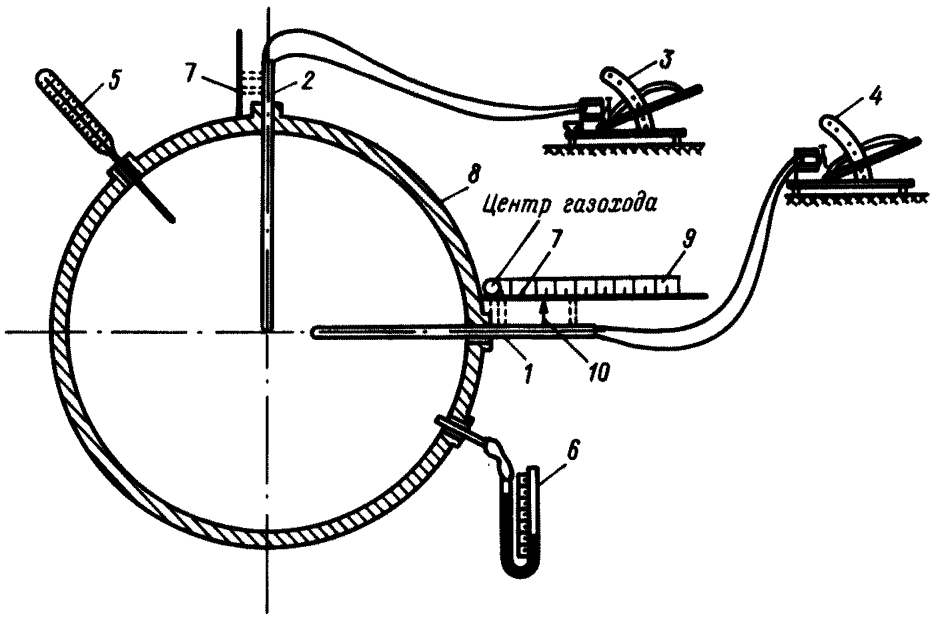


Рис. 1.2. Схема установки приборов при измерении поля скоростей в газоходе.

1 и *2* — рабочая и контрольная пневмометрические трубки, *3* и *4* — рабочий и контрольный микроманометры, *5* — термометр, *6* — U-образный манометр, *7* — стальной пруток, *8* — газоход, 9 — линейка, *10* — указатель.

Расстояние точек замера для каждого кольца от внутренней стенки газохода определяется по следующим уравнениям:

$$L_1 = \frac{D}{2}\left(1 - \sqrt{\frac{2x-1}{n}}\right), \tag{11}$$

$$L_1' = \frac{D}{2}\left(1 + \sqrt{\frac{2x-1}{n}}\right), \tag{12}$$

где L_1 и L_1' — расстояния от внутренней стенки газохода соответственно до ближней и дальней точек замера на данном кольце, мм; x — порядковый номер кольца, считая от центра газохода.

Для упрощения расчетов точек замеров можно пользоваться табл. 1.1, где приведены значения

$$\sqrt{\frac{2x-1}{n}}.$$

При определении поля скоростей в газоходе одновременно замеряют температуру газового потока, статический напор и атмосферное давление.

Если газоход имеет прямоугольное сечение, его делят линиями, параллельными стенкам газохода, на ряд равновеликих прямоугольников, геомет-

Таблица 1.1

Диаметры, на которых расположены точки замеров (в долях от внутреннего диаметра газохода, принятого за единицу).

Число колец									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,707	0,500	0,409	0,354	0,316	0,290	0,267	0,250	0,236	0,224
—	0,866	0,707	0,612	0,543	0,500	0,466	0,433	0,406	0,388
—	—	0,914	0,790	0,707	0,646	0,597	0,559	0,523	0,500
—	—	—	0,936	0,836	0,764	0,707	0,661	0,624	0,592
—	—	—	—	0,949	0,866	0,805	0,752	0,707	0,671
—	—	—	—	—	0,957	0,855	0,829	0,782	0,741
—	—	—	—	—	—	0,964	0,902	0,851	0,805
—	—	—	—	—	—	—	0,968	0,914	0,866
—	—	—	—	—	—	—	—	0,972	0,922
—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,951

рически подобных всему сечению (рис. 1.1. *б*). Сторона каждого прямоугольника должна составлять 150—200 мм. Замеры производят одновременно в двух точках: в данной точке сечения газохода и на пересечении его осей. Минимальное число точек замеров — три в каждом направлении. После проведения замеров коэффициент скоростей определяют так же, как в случае круглого газохода.

Для упрощения расчетов расстояний точек замеров от внутренней стенки газоходов разных диаметров можно пользоваться табл. 1.2.

Количество газа, проходящего в газоходе в единицу времени, рассчитывается по средней скорости газа в газоходе и площади его сечения по формуле

$$V = 3600 w_{ср} F = 3600 w_0 \alpha_{ср} F, \qquad (13)$$

где V — объемный расход газа в рабочих условиях, м^3/ч; w_0 — скорость газа в центре газохода, м/с; F — площадь сечения газохода, м^2.

Во многих случаях объем газа необходимо привести к нормальным условиям:

$$V_0 = 0{,}36 \frac{V (P \pm \Delta P)}{273 + t}. \qquad (14)$$

При соблюдении всех правил погрешность измерения составляет ± 5 %.

3. Средства измерений:

пневмометрические трубки, разработанные институтами Гинцветмет и НИИОГаз (рис. 1.3), ВТИ, а также трубки Пито — Прандтля (длина трубок должна быть больше ширины сечения газохода примерно на 300 мм; при измерении скоростей газа с двух сторон газохода длину трубки уменьшают на половину линейного размера ширины газохода);

микроманометры, ГОСТ 11161—84;

U-образные манометры;

Таблица 1.2

Рекомендуемые расстояния точек замеров от внутренней стенки газохода для газоходов разных диаметров, определенные по формуле (1.11)

Диаметр газохода, мм	Число колец	Точка замера									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
200	3	59,1	29,3	8,6	—	—	—	—	—	—	—
300	3	88,65	43,95	12,9	—	—	—	—	—	—	—
400	4	129,2	77,6	42,0	12,8	—	—	—	—	—	—
500	5	171,0	114,25	73,25	41,0	12,75	—	—	—	—	—
600	5	205,2	137,1	87,0	49,2	15,3	—	—	—	—	—
700	6	248,5	175,0	123,9	82,6	46,9	15,05	—	—	—	—
800	7	293,2	213,6	161,2	117,2	78,0	58,0	14,4	—	—	—
900	8	337,5	255,15	198,45	152,55	111,6	76,95	44,1	14,4	—	—
1000	9	382,0	297,0	238,5	188,0	146,5	109,0	74,5	43,0	14,0	—
1100	10	426,8	336,6	275,0	224,4	180,9	142,45	107,25	73,7	42,9	26,95
1200	10	465,6	367,2	300,0	244,8	197,4	155,4	117,0	80,4	46,8	29,4
1300	10	504,4	397,8	325,0	265,2	213,85	168,35	126,75	87,1	50,7	31,85
1400	10	543,2	428,4	350,0	285,6	230,3	181,3	136,5	93,8	54,6	34,3
1500	10	582,0	459,0	375,0	306,0	246,75	194,25	146,25	100,5	58,5	36,75
1600	10	620,8	489,6	400,0	326,4	263,2	207,2	156,0	107,2	62,4	39,2

термометры лабораторные, ГОСТ 915—73Е;

барометр-анероид, цена деления 1 мм рт. ст.;

ареометры общего назначения, ГОСТ 18431—81Е;

спирт этиловый, ГОСТ 18300—72, водный раствор плотностью 0,8095;

трубки резиновые, внутренний диаметр 5—8 мм.

Список приборов приведен в разделе 29.

4. Подготовка и проведение измерений. При выборе места измерения скорости газа в газоходах следует руководствоваться следующим: измерения проводят в установившемся потоке газа; место для измерения выбирают на прямолинейном участке газохода; участок должен иметь длину не менее 5—6 диаметров газохода до места замера и 3—4 диаметров после места замера; не следует выбирать место замера вблизи и особенно после задвижек, дросселей, диффузоров, колен и вентиляторов.

На выбранном для измерения участке к газоходу приваривают штуцера из металлических трубок длиной 40—50 мм с завинчивающимися крышками. На расстоянии 30—70 мм выше штуцера приваривают металлический пруток диаметром 10 мм, длиной 1 м. При отсутствии работ штуцера должны быть закрыты. На круглом газоходе диаметром менее 1,6 м приваривают 2 штуцера на концах двух взаимно перпендикулярных диаметров, более 1,6 м — 4 штуцера. На прямоугольном газоходе штуцера приваривают на одной из стенок газохода.

Проверяют плотность спирта в микроманометре ареометром.

Для нахождения коэффициента распределения скоростей по сечению газоход условно разбивают на ряд равных по площади участков в соответствии с п. 2.

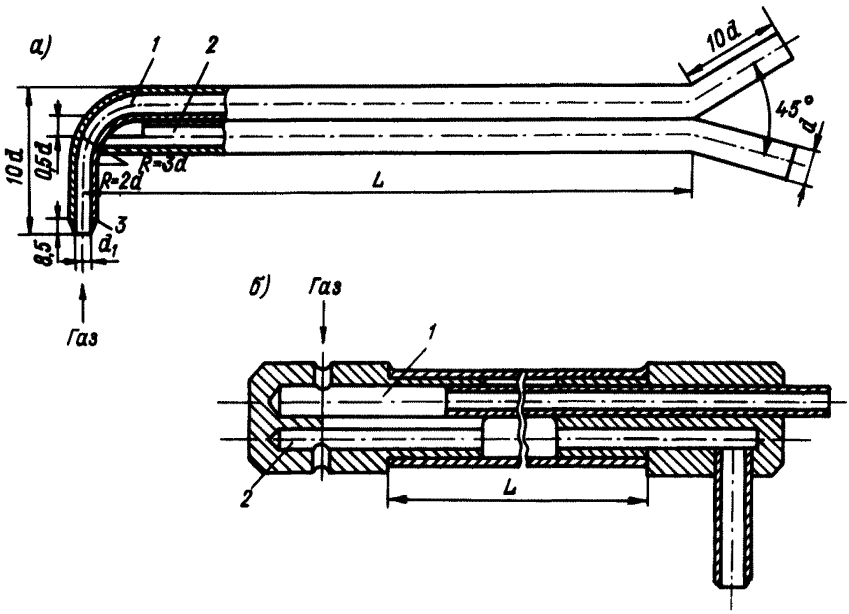


Рис. 1.3. Пневмометрические трубки конструкции НИИОГаз (*а*) и Гинцветмет (*б*).

1 и *2* — трубки для измерения соответственно полного и статического напоров, *3* — наконечник.

Одну пневмометрическую трубку устанавливают в газоходе. На трубку наносят метку с указателем. На прутке укрепляют линейку. Для установления трубки на заданную глубину в газоходе следует совместить метку на трубке с соответствующим делением линейки. Другую трубку устанавливают в газоходе для измерения динамического напора в центре газохода (см. рис. 1.3).

Концы пневмометрических трубок, предназначенных для замера полного напора газа, должны быть направлены навстречу газовому потоку в соответствии с рис. 1.2.

Соединяют пневмометрические трубки с микроманометрами типа ММН-240 резиновыми шлангами. Шланги полного давления присоединяют к штуцеру микроманометра со знаком «+», а шланги статического давления к штуцеру со знаком «—».

Для проверки на герметичность соединений собранной схемы в системе создают давление 100—250 мм вод. ст. и закрывают измерительные отверстия пневмометрической трубки. Если система герметична, столбик водного раствора спирта в микроманометре не снижается.

Для проведения замеров оборудование устанавливают в соответствии с рис. 1.3. Одну пневмометрическую трубку устанавливают в газоходе на расстоянии 3—10 см от центра газохода во избежание столкновения пневмометрических трубок при работе. Другую пневмометрическую трубку перемещают по диаметру газохода сначала от ближней стенки к дальней, а затем наоборот, останавливая ее в каждой измерительной точке. Измерения проводят одновременно. Показания манометров записывают в журнал. Измерения по второму диаметру газохода выполняют аналогично. Результаты параллельных измерений в каждой точке замера не должны различаться более чем на 15 %.

При проведении замеров одновременно измеряют температуру газа и разрежение в газоходе, фиксируют атмосферное давление. Результаты всех измерений записывают в журнал.

На измеряемом участке в газоходе пневмометрическую трубку устанавливают в центре газохода, термометр и U-образный манометр — в соответствии с рис. 1.2. Пневмометрическую трубку соединяют резиновыми шлангами с микроманометром. Проверяют герметичность приборов.

Замеры производят в течение 20 мин через 3—5 мин и результаты усредняют.

5. Обработка результатов измерений. Динамический напор газа в точках измерения рассчитывают по формуле (2). Плотность газа в газоходе при нормальных условиях определяют по формуле (4), а при рабочих условиях по формуле (3). Точки замеров динамического напора определяют по формуле (10). Коэффициент распределения скоростей в газоходе рассчитывают по формулам (8), (9). Скорость газа в центре газохода определяют по формуле (1). Объем газа, проходящего через газоход, при рабочих условиях определяют по формуле (13), а при нормальных условиях по формуле (14).

Максимальная ошибка при измерении скорости и объема газа в газоходе не должна превышать ± 10 %.

6. Техника безопасности. При определении скорости и объема газа в газоходах работающие должны быть обеспечены спецодеждой, необходимыми материалами и оборудованием в соответствии с требованиями безопасности

проведения указанных работ на данном предприятии.

Площадки для производства замеров должны быть ограждены перилами и бортовыми листами согласно требованиям ГОСТ 12.2.062—81 «Общие правила безопасности для предприятий и организаций металлургической промышленности».

Работы на высоте следует проводить в соответствии с СНиП III-4—80.

Химический анализ должен проводиться в соответствии с ОСТ 48-252-83 «ССБТ. Продукция цветной металлургии. Методы анализа. Общие требования безопасности».

2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИОКСИДА СЕРЫ ИОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ [1]

1. **Назначение методики.** Методика применяется для определения концентрации диоксида серы в отходящих газах в диапазоне концентраций 3000—30 000 мг/м^3 в присутствии триоксида серы. Относительная погрешность во всем интервале концентраций не превышает 15 %.

2. **Метод измерения.** Метод основан на свойствах растворов иода окислять диоксид серы

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HI. \quad (1)$$

Раствором иода поглощают диоксид серы, после полного окисления диоксида серы оттитровывают избыток иода стандартным раствором тиосульфата натрия (метод обратного иодометрического титрования).

Мешают определению меркаптаны, мочевина, оксиды азота, сероводород, метанол, а также ионы Cr^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}, Pb^{4+}, V^{5+}, которые могут содержаться в золе (пыли), образующейся при сжигании топлива. Чтобы устранить влияние вышеперечисленных ионов, достаточно поместить в газозаборную трубку тампон из асбеста для улавливания пыли.

При проведении измерений возможны следующие ошибки:

1) за счет потерь иода вследствие его летучести; для устранения этой ошибки улавливание иода проводят раствором тиосульфата натрия;

2) за счет окисления ионов I^- кислородом воздуха

$$4I^- + O_2 + 4H^+ = 2I_2 + 2H_2O, \quad (2)$$

которое усиливается при понижении pH в присутствии Cu^{2+}, NO, NO_2 и под действием солнечного света. Для предотвращения окисления I^- титрование растворов следует проводить в интервале pH 4,5—7,6 и по возможности быстро. Стандартные растворы иода следует хранить в темных склянках или закрытых шкафах.

---

[1] Методику подготовили: Научно-исследовательский институт промышленной и санитарной очистки газов (НИИОГаз), Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт охраны окружающей природной среды в угольной промышленности (ВНИИОСуголь) (С. К. Федорова, А. М. Петрова).

При pH более 8 ионы гидроксила вызывают диспропорционирование иода.

3. Средства измерения:

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;

крахмал растворимый, ГОСТ 10163—76, 0,5 %-ный раствор;

иод, стандарт-титр (фиксанал, нормадоза) 0,1 г-экв., ТУ 6-09-2540—72;

натрий серноватистокислый (тиосульфат), стандарт-титр (фиксанал, нормадоза) 0,1 г-экв., ТУ 6-09-2540—72;

аскарит, ТУ 6-09-4128—75;

термометр ТЛ-2-2Б-2, ГОСТ 215—73 Е;

манометр, ГОСТ 2405—80, класс 0,6 и 1,0;

электроаспиратор со встроенными расходомерами ЭА-1, ТУ 25.11.1414—78 или водяной аспиратор;

пробоотборная трубка из молибденового стекла диаметром 8—10 мм, ГОСТ 23932—79 Е;

секундомер механический, ГОСТ 5072—79 Е;

склянка для промывания газов СВТ-25, ГОСТ 10378—73;

барометр мембранный метеорологический МВ-3-1-04, ГОСТ 23696—79;

бюретка 1-2-25-0,1 ГОСТ 20292—74;

пипетки: 2-1-10, 2-1-100, 2-1-200, 2-1-20, ГОСТ 20292—74;

колба мерная 2-1000-2, 2-200-2, ГОСТ 1770—74;

кран соединительный, стеклянный КЗХ-2-32-2,5; ГОСТ 7995—80; колба коническая;

хлоркальциевая трубка.

Допускается замена указанных приборов на аналогичные или не уступающие по метрологическим характеристикам.

4. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

В зависимости от концентрации двуокиси серы в анализируемом газе используют растворы иода и тиосульфата натрия различных концентраций (см. таблицу).

Концентрация диоксида серы в газе, мг/м^3	Концентрация раствора иода, моль/л	Концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/л
3 000—10 000	0,02	0,02
10 000—20 000	0,05	0,05
20 000—30 000	0,1	0,1

Исходными растворами являются стандартные растворы иода и тиосульфата концентрацией 0,1 моль/л, приготавливаемые из фиксаналов.

Стандартный раствор серноватистокислого натрия для защиты от диоксида углерода рекомендуется хранить в темной склянке с пробкой, снабженной хлоркальциевой трубкой, заполненной аскаритом.

При правильном приготовлении и хорошем хранении титр раствора серноватистокислого натрия не изменяется в течение 2—3 мес.

Концентрация раствора иода может изменяться вследствие летучести иода, поэтому раствор необходимо хранить в сосудах с плотно пришлифованными стеклянными пробками. Раствор иода хранят в темной склянке.

Определение количества серноватистокислого натрия, необходимого для титрования 20 мл раствора иода

В коническую колбу заливают 20 мл стандартного раствора иода и титруют стандартным раствором серноватистокислого натрия до появления соломенно-желтой окраски, затем добавляют 1—2 мл крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

Подготовка прибора

Собирают прибор, показанный на рис. 2.1. Прибор состоит из пробоотборной трубки *1*, в которую помещен тампон из асбеста для улавливания пыли; крана *2*; трех склянок для промывания газа *3, 4, 5*; электроаспиратора *6* или водяного аспиратора; термометра *7* с баллончиком *8* для измерения температуры газа, отбираемого на анализ; манометра *9* для измерения разрежения в процессе отбора. Соединение частей прибора резиновыми шлангами должно быть сведено к минимуму и производиться встык.

Перед началом анализа проверяют герметичность прибора. Закрывают кран *2* так, чтобы в прибор не поступал газ, включают электроаспиратор, устанавливают расход 0,25—0,5 дм^3/мин, и если в течение 3 мин поплавок реометра электроаспиратора упадет на дно, прибор считается герметичным.

На газоходе просверливают отверстие диаметром 20—30 мм и приваривают к газоходу с наружной стороны штуцер высотой 30—40 мм.

Отбор проб

Пробоотборную трубку вставляют в газоход через штуцер с резиновой или асбестовой пробкой на 1/3 длины газохода. Прибор для отбора проб

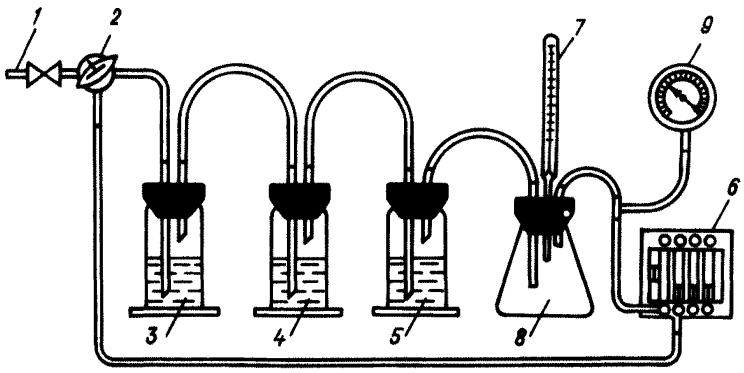


Рис. 2.1. Схема прибора для определения в газе концентрации диоксида серы иодометрическим методом.

газа присоединяют через кран *2* резиновым шлангом встык к концу пробоотборной трубки, выходящей из газохода.

При отборе запыленного газа в пробоотборную трубку помещают фильтр из асбестового волокна.

Перед началом анализа трубку *1* промывают анализируемым газом. Для этого отключают краном *2* поглотительные сосуды *3, 4, 5*; электроаспиратор подключают непосредственно к крану *2*, устанавливают расход газа 0,25—0,5 дм^3/мин, пропускают газ в течение 2—3 мин, после чего выключают электроаспиратор.

В поглотительные склянки *3* и *4* заливают по 10 мл раствора иода, а в поглотительную склянку *5*—5 мл раствора серноватистокислого натрия.

Открывают кран *2*, отмечают время по секундомеру и одновременно начинают пропускать газ через склянки для промывания газов с расходом 0,5—1 дм^3/мин. Газ пропускают 15—20 мин, т. е. до тех пор, пока раствор иода в поглотительной склянке *3* не станет светло-желтым. В этот момент останавливают секундомер и одновременно выключают электроаспиратор.

Количество пропущенного газа определяют по формуле

$$V = Tw, \tag{3}$$

где V — объем пропущенного газа, дм^3; T — время пропускания газа, мин; w — расход газа, дм^3/мин.

Анализ проб

Отсоединяют поглотительные сосуды и переносят в лабораторию. Сливают содержимое сосудов в коническую колбу, тщательно промыв небольшим количеством дистиллированной воды склянки для промывания газов. Дистиллированную воду после промывания также сливают в коническую колбу. Отобранная проба не должна храниться более 1 ч.

Полученный раствор титруют раствором серноватистокислого натрия соответствующей концентрации до появления бледно-желтой окраски, затем добавляют 3—4 капли крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

Концентрацию диоксида серы в газе (мг/м^3) вычисляют по формуле

$$C_{SO_2} = \frac{32b\ (a - a_1 - 5)}{V_0}, \tag{4}$$

где a — объем раствора серноватистокислого натрия, необходимый для титрования исходного количества иода, залитого в склянки для промывания газов, мл; a_1 — объем раствора серноватистокислого натрия, необходимый для титрования остаточного количества иода после поглощения диоксида серы, мл; b — содержание серноватистокислого натрия в стандартном растворе (в зависимости от концентрации диоксида серы в газе составляет 0,02; 0,05 или 0,1 моль/л); 32 — молярная масса эквивалента диоксида серы, г/моль. V_0 — объем газа, отобранного на анализ, приведенный к нормальным условиям ($t = 0$ °С, давление 101325 Па):

$$V_0 = \frac{273V\ (P - \Delta P)}{101{,}3\ (273 + t)}. \tag{5}$$

Здесь V — объем газа, отобранного на анализе, дм^3; P — атмосферное давление, кПа; ΔP — избыточное давление (разрежение) в приборе, кПа; t — температура газа перед расходомером, °С.

Количество отобранных для анализа проб газа должно быть не менее трех.

5. Техника безопасности. При отборе проб для определения объемов диоксида серы в выбросах в атмосферу должны соблюдаться общие правила безопасности для предприятий и организаций соответствующей отрасли.

В месте контроля параметров выбросов соединений серы в атмосферу подготавливается рабочее место, на котором устанавливается и закрепляется оборудование для измерений. Для этого должны быть оборудованы соответствующие площадки и столики.

Измерения на свечах, дымовых трубах должны осуществляться в соответствии с требованиями безопасности при работе на высоте по ГОСТ 12.2.003—74.

Участки газоходов, на которых проводится измерение, должны быть изолированы, если температура стенок выше 45 °С.

При открывании штуцера на газоходе при газовых измерениях запрещается находиться против штуцера на случай выбивания из него газа.

При проведении инструментальных измерений по определению объема и содержания диоксида серы в газовых выбросах в атмосферу и химических анализов исполнитель должен быть в аккуратно подогнанной спецодежде (отсутствие развевающихся концов одежды, концов пояса, обувь на низком каблуке и т. д.) и иметь индивидуальные средства защиты (фартук, ГОСТ 12.4029—76; резиновые перчатки, ГОСТ 20010—74, респиратор типа «Лепесток», ГОСТ 12.4.028—76; рукавицы, ГОСТ 12.4.010—75; очки, ГОСТ 12.4.013—75; противогаз марки Б или В; каску). В зависимости от местных условий и параметров газов в газоходе работающим выдается спецодежда в соответствии с типовыми отраслевыми нормами выдачи спецодежды, спецобуви и предохранительных приспособлений рабочим и служащим.

Диоксид серы является вредным веществом, воздействующим на органы дыхания, и относится, согласно ГОСТ 12.1005—76, к веществам II класса опасности. При выполнении анализов необходимо соблюдать «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях», утвержденные Минхимпромом СССР.

Производственные помещения, в которых выполняют работы с газами, должны соответствовать требованиям СН 245 — 71 и иметь приточно-вытяжную вентиляцию.

Лица, занятые на отборе и анализе проб газа, должны обеспечиваться лечебно-профилактическим питанием согласно «Перечню производств, профессий и должностей, работа в которых дает право на бесплатное лечебно-профилактическое питание в связи с особо вредными условиями труда», утвержденному Госкомтрудом СССР.

Химические реактивы должны храниться в специально предназначенных для каждого вещества местах в закрытых банках, склянках и других сосудах. На каждом сосуде должна быть этикетка с точным названием вещества и его характеристикой.

При использовании и эксплуатации электроприборов в процессе анализа следует соблюдать «Правила технической эксплуатации электроустановок

потребителей» и «Правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей», утвержденные Госэнергонадзором.

Лица, занимающиеся отбором и анализом проб газа, должны проходить предварительные и периодические медицинские осмотры, обучение методам работы по отбору и анализу проб газа, правилам обращения с защитными средствами согласно ГОСТ 12.01.004-79.

6. Требования к квалификации оператора. Все работы по настоящей методике может производить инженер или техник химической специальности, владеющий техникой анализа и прошедший инструктаж о правилах работы с токсичными газами и химическими продуктами.

Отбор газовых проб на анализ может осуществлять лаборант.

3. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИОКСИДА СЕРЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОРОНА I В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРА [1]

1. Назначение методики. Методика применяется для определения концентрации уловленного и окисленного диоксида серы, который определяют в присутствии оксидов азота. Относительная погрешность во всем диапазоне концентраций не превышает 8 %.

2. Метод измерения. Основан на свойствах пероксида водорода окислять диоксид серы в процессе поглощения. Принципиальную схему реакции, протекающей при взаимодействии пероксида водорода с диоксидом серы, можно представить в следующем виде:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3, \quad (1)$$

$$H_2SO_3 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O. \quad (2)$$

Количество образовавшейся серной кислоты пропорционально концентрации уловленного и окисленного диоксида серы, который определяют при титровании серной кислоты раствором хлористого бария в присутствии торона I в качестве индикатора. Ионы сульфата связывают ионы бария с образованием труднорастворимого соединения $BaSO_4$, выпадающего в осадок. Избыток ионов бария образует комплексное яркоокрашенное соединение с тороном I.

Определению диоксида серы мешают примеси триоксида серы, сероводорода, ионов металлов, фосфаты, ионы аммония. Устранить мешающее влияние триоксида серы можно с помощью специальных фильтров.

Металлы могут содержаться в золе (пыли), образующейся при сжигании топлива. Использование фильтров в период отбора проб препятствует попаданию катионов в пробу. Для улавливания пыли достаточно поместить в газозаборную трубку тампон из асбестовой ваты.

---

[1] Методику подготовили НИИОГаз, ВНИИОСуголь (Э. И. Акопов, С. К. Федорова, В. Г. Путилов, А. М. Петрова, Л. А. Чебыкина).

Если pH поглотительного раствора менее 2 или более 4, то оценка полученной концентрации диоксида серы будет соответственно завышена или занижена.

3. Средства измерения, реактивы, материалы:

хлорид бария, стандарт-титр (фиксанал, нормадоза) 0,1 г-экв, ТУ 6-09-2540 — 72;

пероксид водорода, 30 %-ный водный раствор, ГОСТ 10929—76;

изопропиловый спирт (изопропанол), ТУ 6-09-712—76;

бензол-2-арсоновая кислота (1-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота, тринатриевая соль (торон I), ТУ 6-09-05-192—74;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;

хлористоводородная кислота (соляная кислота), хч, ГОСТ 3118—77;

термометр ТЛ-2 2-Б-2, ГОСТ 215—73 Е;

манометр, ГОСТ 2405—80, ТУ 03548—66, класс 0,6 и 1,0;

водяной аспиратор или электроаспиратор со встроенными расходомерами ЭА-1, ГОСТ 13478—75;

пробоотборная трубка из молибденового стекла диаметром 8—10 мм, ГОСТ 23932—79 Е;

барометр мембранный метеорологический МВЗ-1-04, ГОСТ 23696—79;

склянка для промывания газов СВТ-25, ГОСТ 10378—73;

поглотитель Рыхтера (ТУ 25-11-1081—75);

бюретка 1-2-25-0,1, ГОСТ 20292—74;

пипетки 2-1-25, ГОСТ 20292—74;

колбы мерные 2-1000-2, 2-100-2, ГОСТ 1770—74;

кран соединительный стеклянный КЗХ-2-32-2,5, ГОСТ 7995—80Е;

колба коническая.

Для устранения мешающего влияния триоксида серы рекомендуется использовать базальтовое волокно высшей категории качества, РСТ УССР 5013—76.

Допускается замена указанных приборов на аналогичные или не уступающие им по метрологическим характеристикам.

4. Подготовка и проведение измерений. Общие указания по проведению анализа в соответствии со СТ СЭВ 804—77. Приготавливают стандартный раствор хлористого бария $BaCl_2$ концентрацией 0,05 моль/л из стандарт-титра 0,1 г-экв. В колбу объемом 1000 мл переносят содержимое стандарт-титра и доводят до метки дистиллированной водой.

Для приготовления 100 мл 3 %-ного раствора пероксида водорода в мерную колбу объемом 100 мл помещают 10 мл пероксида водорода и доводят до метки дистиллированной водой. Хранить раствор в холодильнике и пользоваться им можно не более одного месяца.

Для приготовления раствора торона I ($0,2 \pm 0,05$) г торона I растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Раствор нужно хранить в полиэтиленовой посуде, так как в стеклянной раствор портится. Раствор устойчив в течение 1—2 мес.

Подготовка прибора

Прибор (рис. 3.1) состоит из пробоотборной трубки *1*, крана *2*, склянки для промывания газа *3*, электроаспиратора *7* (или водяного аспиратора),

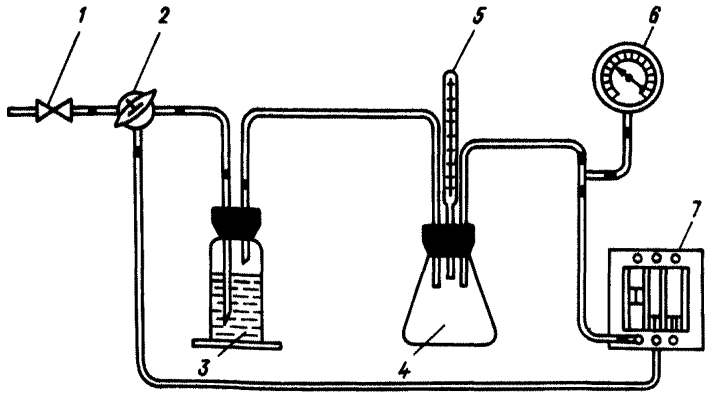


Рис. 3.1. Схема прибора для определения в газе концентрации диоксида серы с применением торона I.

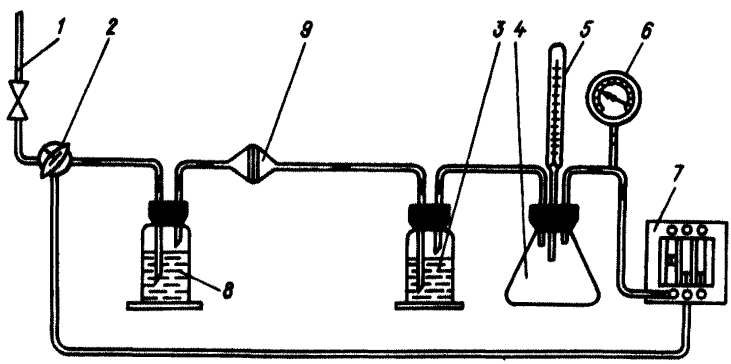


Рис. 3.2. Схема прибора для определения в газе концентрации диоксида серы в присутствии триоксида серы.

термометра *5* с баллончиком *4* для измерения температуры газовой пробы, манометра *6*.

При наличии триоксида серы для ее улавливания собирают прибор, изображенный на рис. 3.2, который отличается от прибора, изображенного на рис. 3.1, тем, что введены поглотитель *8*, заполненный дистиллированной водой (20—30 мл), подкисленной 1—2 каплями хлористо-водородной кислоты, и гофрированная стеклянная трубка *9*, заполненная базальтовым волокном [1].

Соединение частей прибора резиновыми шлангами должно быть сведено к минимуму и производиться встык.

Перед началом анализа проверяют герметичность прибора. Закрывают кран *2* так, чтобы в прибор не поступал газ, включают электроаспиратор,

[1] Гофрированная стеклянная трубка длиной 130 мм и диаметром 20 мм заполняется фильтровальным материалом так, чтобы сопротивление ее было 150 мм вод. ст. при расходе газа 1—2 л/мин.

устанавливают расход газа 0,25—0,5 дм^3/мин, и если в течение 3 мин поплавок реометра электроаспиратора упадет вниз до упора, прибор считается герметичным.

На газоходе просверливают отверстие диаметром 20—30 мм и приваривают к газоходу с наружной стороны штуцер высотой 30—40 мм. Пробоотборную трубку вставляют в газоход через штуцер с резиновой или асбестовой пробкой на 1/3 длины газохода. Прибор для отбора проб газа присоединяют через кран *2* резиновым шлангом встык к концу пробоотборной трубки, выходящей из газохода.

При отборе запыленного газа в пробоотборную трубку помещают фильтр из асбестового волокна.

Отбор проб

Перед началом анализа трубку *1* промывают анализируемым газом. Для этого отключают краном *2* поглотительные сосуды, электроаспиратор подключают непосредственно к крану *2*, устанавливают расход газа 0,250—0,5 дм^3/мин и пропускают в течение 1—2 мин.

Включают электроаспиратор, в поглотительную склянку *3* заливают пипеткой 25 мл 3 %-ного раствора пероксида водорода. При концентрации диоксида серы в отходящем газе 5000—30 000 мг/м^3 приготавливают 3—7 (см. таблицу) поглотительных склянок, в которые заливают пипеткой 25 мл 3 %-ного раствора пероксида водорода.

Объем, количество газовых проб в зависимости от концентрации диоксида серы

Концентрация диоксида серы в отходящих газах, мг/м^3	Расход газа, л/мин	Количество проб	Время отбора пробы, мин	Используемый поглотитель
500	3,0	1	20	Поглотитель Рыхтера
1 000	1,5	1	20	Поглотительная склянка
5 000	1,0	3	5,0	То же
10 000	1,0	5	3,0	»
20 000	0,5	5	3,0	»
30 000	0,5	7	2,0	»

Открывают кран *2*, включают секундомер и одновременно начинают пропускать газ через склянку для промывания газа. Скорость пропускания газа определяют по таблице. Включают электроаспиратор, отсоединяют поглотительный сосуд *3*. Если отбирается несколько проб, то в соответствии с таблицей подсоединяются дополнительные склянки; далее отбор пробы ведут, как указано выше.

Анализ проб

Сосуды с пробами переносят в лабораторию для анализа. Количество пропущенного газа определяют по формуле

$$V = Tw. \qquad (3)$$

где V — объем пропущенного газа, дм^3; T — время пропускания газа, мин; w — скорость пропускания газа, дм^3/мин.

Сливают содержимое поглотительной склянки в коническую колбу, тщательно промывают склянку дистиллированной водой. Дистиллированную воду после промывания также сливают в коническую колбу. Отобранные для анализа пробы хранят не более трех дней.

К полученному раствору добавляют 4-кратный объем изопропилового спирта и две или три капли индикатора торона I и титруют при энергичном помешивании раствором хлористого бария (2—3 капли в минуту). Цвет должен измениться от светло-желтого до густо-розового.

Концентрацию диоксида серы в газе (мг/м^3) вычисляют по формуле

$$C_{SO_2} = \frac{0{,}1 \cdot 32 \cdot 1000b}{V_0}, \qquad (4)$$

где b — количество раствора хлористого бария, пошедшего на титрование, мл; 32 — молярная масса эквивалента диоксида серы, г/моль; 0,1 — концентрация раствора хлорида бария, моль/л; V_0 — объем газовой пробы, приведенный к нормальным условиям ($t = 0$ °С, давление 101,3 кПа), дм^3;

$$V_0 = \frac{273V(P \pm \Delta P)}{101{,}3\ (273 + t)}, \qquad (5)$$

где V — объем газовой пробы, дм^3; P — атмосферное давление, кПа; ΔP — избыточное давление (разрежение) перед аспиратором, кПа; t — температура газа, °С.

В том случае, когда отбиралось несколько кратковременных проб в течение 20 мин, определяют содержание диоксида серы в каждой пробе, а результат представляют как среднее арифметическое.

Количество отобранных серий кратковременных проб газа должно быть не менее трех за период 20 мин.

Требования к технике безопасности и квалификации оператора изложены в разделе 2.

4. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИОКСИДА СЕРЫ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ТЕТРАХЛОРМЕРКУРАТОМ НАТРИЯ И ПАРАРОЗАНИЛИНОМ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентрации диоксида серы в отходящих газах в пределах от 10 до 1000 мг/м^3. Погрешность измерения не превышает 8,7 %.

2. Метод измерения. Метод основан на взаимодействии дихлорсульфитомеркурата, образующегося в процессе поглощения диоксида серы раствором

[1] Методику подготовил ВНИИОСуголь (А. М. Петрова, Л. А. Чебыкина, Л. М. Николаева, О. М. Заичкина, В. Г. Путилов, Н. Н. Чижов).

тетрахлормеркурата натрия (ТХМ), с метаналем и 4, 4′, 4″-триаминотрифенилметанолом. Образующееся при этом соединение окрашивает раствор в фиолетовый цвет, по интенсивности окраски которого с помощью фотоэлектроколориметра определяют содержание диоксида серы.

Определению мешают оксиды азота, озон и соли некоторых тяжелых металлов. Влияние оксидов азота устраняется добавлением сульфаминовой кислоты в поглотительный раствор, озона — выдерживанием пробы перед фотометрированием, солей тяжелых металлов — добавлением трилона Б и ортофосфорной кислоты.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56М, КФО или другой аналогичный, ГОСТ 12083—78;

pH-метр, ГОСТ 16454—79;

весы аналитические, ГОСТ 24104—80 Е;

меры массы, ГОСТ 7328—82 Е;

секундомер механический, ГОСТ 5072—79 Е;

термометр с ценой деления 0,1 °С, ГОСТ 215—73 Е;

барометр метеорологический, ГОСТ 23696—79;

вакуумметр типа ВТИ, ТУ 25051481—73;

газозаборная трубка с фильтровальным патроном;

поглотительный прибор с пористой пластинкой или сосуд Дрекселя с пористым распылителем [1] (тип поглотительного прибора выбирается в зависимости от содержания диоксида серы в газе по табл. 4.2);

аспиратор водяной или электрический со встроенными расходомерами, модель 822, ТУ 64-1-862 — 77;

колбы мерные 1-1000-2, 1-500-2, 1-250-2, 1-100-2, 1-50-2, ГОСТ 1770—74;

пипетки 1-2-0,5, 1-2-1, 1-2-2, 2-2-5, 2-2-10, 2-2-20, ГОСТ 20292—74;

бюретки 1-2-50-0,1, 1-2-100-0,1, ГОСТ 20292—74;

цилиндры 1-50, 1-100, 1-250, 1-1000, ГОСТ 1770—74;

хлористоводородная кислота, хч, ГОСТ 3118—77;

уксусная кислота, хч, ГОСТ 61 — 75;

4,4′, 4″-триаминотрифенилметанол (парарозанилин) гидроксид, ч, ТУ 6-09-07-704 — 76;

оксид ртути красный, чда, ТУ 6-09-39-27 — 75 или желтый, чда, ГОСТ 5230 — 74;

хлорид натрия, хч, ГОСТ 4233 — 77;

сульфит натрия безводный, чда, ГОСТ 195—77;

трилон Б (дикалиевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), ТУ 6-09-11-762—76;

иод, стандарт-титр (фиксанал, нормадоза), 0,1 г-экв., ТУ 6-09-2540—72;

ортофосфорная кислота, хч (плотность 1,7), ГОСТ 6552—80;

тиосульфат натрия, стандарт-титр (фиксанал, нормадоза), 0,1 г-экв., ТУ 6-06-2540—72;

крахмал растворимый, ч, ГОСТ 10163—76;

---

[1] Пористый распылитель (аквариумный распылитель воздуха) крепится к насадке сосуда Дрекселя с помощью силиконовой трубки.

сульфаминовая кислота, хч, ТУ-6-09-2437--79;
гидроксид натрия, хч, ГОСТ 4328—77;
метаналь (формальдегид), 40 %-ный раствор (формалин), ГОСТ 1625—75;
вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;
активированный уголь, ОУ-А, ГОСТ 4453—74;
фильтр обеззоленный (синяя лента), ТУ 6-09-16-78—77.

4. Подготовка и проведение измерений

Приготовление растворов

Для приготовления 1 н. раствора хлористоводородной кислоты 80 мл концентрированной хлористоводородной кислоты растворяют в 1 л воды. Для приготовления 0,1 н. раствора гидроксида натрия 2 г гидроксида натрия растворяют в 500 мл воды.

Поглотительный раствор получают смешением 8,66 г оксида ртути, 4,68 г хлорида натрия и 0,066 г трилона Б в конической колбе емкостью 250 мл и растворением в 80 мл 1 н. раствора хлористоводородной кислоты. Перемешивают до полного растворения. Если осадок плохо растворяется, можно капнуть несколько капель концентрированной хлористоводородной кислоты.

Раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 1 л и добавляют 500 мл дистиллированной воды; раствор перемешивают, закрывают пробкой и оставляют на сутки. Затем к раствору приливают 0,1 н. раствор гидроксида натрия до появления бледно-желтой окраски. После добавления щелочи содержимое колбы перемешивают, доводят объем до 1 л водой и фильтруют через плотный бумажный фильтр (синяя лента). Раствор должен быть прозрачным. Измеряют pH раствора с помощью pH-метра. Значение pH должно быть в пределах 5,4—6,4. При необходимости pH доводят до нужного значения 0,1 н. раствором гидроксида натрия или хлористоводородной кислоты той же концентрации. Раствор устойчив в течение 6 мес.

В 100 мл воды растворяют 1 г 4, 4′, 4″-триаминотрифенилметанолгидроксида и оставляют на сутки; 20 мл полученного раствора отбирают в мерную колбу емкостью 100 мл, приливают 8,3 мл концентрированной хлористоводородной кислоты и доводят до метки водой. Раствор должен иметь янтарно-желтый цвет; при наличии красно-бурого оттенка раствор необходимо очистить. Для этого к раствору прибавляют 0,5 г измельченного активированного угля и встряхивают. Раствор фильтруют через плотный бумажный фильтр; 20 мл очищенного раствора помещают в мерную колбу емкостью 250 мл, добавляют 50 мл концентрированной ортофосфорной кислоты и доводят объем водой до метки. Раствор хранят в темном месте при комнатной температуре в хорошо закрытой посуде. При этих условиях раствор устойчив в течение месяца.

Для приготовления 0,1 н. раствора иода используют стандарт-титр иода 0,1 г-экв.; 0,01 н. раствор готовят разбавлением 0,1 н. раствора. Растворы хранят в темной склянке не более 10 сут.

Для получения 30 %-ного раствора гидроксида натрия 30 г гидроксида натрия растворяют в 70 мл воды.

Хлористоводородная кислота (1:5) получается путем добавления к 10 мл воды 2 мл концентрированной хлористоводородной кислоты.

Для приготовления 0,1 н. раствора тиосульфата натрия используют стандарт-титр 0,1 г-экв. Для получения 0,01 н. раствора разбавляют 0,1 н. раствор. Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 10 сут.

Для получения 0,2 %-ного раствора крахмала 0,4 г крахмала смешивают с 50 мл холодной воды и медленно приливают к 150 мл кипящей воды, нагревают, постоянно помешивая, до получения прозрачного раствора, затем охлаждают.

Раствор метаналя (0,2 %-ный) готовят перед использованием. Предварительно определяют содержание метаналя в исходном растворе. В мерную колбу емкостью 500 мл вносят 10 мл исходного раствора метаналя (формалин) и доводят до метки водой. После тщательного перемешивания 5 мл раствора переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 40 мл 0,1 н. раствора иода и по каплям 30 %-ный раствор гидроксида натрия до появления бледно-желтой окраски. Колбу закрывают пробкой и помещают на 10 мин в темное место, после чего осторожно прибавляют 5 мл хлористоводородной кислоты (1:5) и вновь оставляют на 10 мин в темном месте. Затем в колбу вносят 100—150 мл воды и оттитровывают избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Одновременно делают холостое титрование, при котором вместо раствора метаналя добавляют 5 мл воды. Концентрацию метаналя (C г/мл) рассчитывают следующим образом:

$$C = \frac{1{,}5V_м\,(V_х - V_р)}{1000ab}, \qquad (1)$$

где $V_х$ — количество тиосульфата натрия, необходимое для титрования холостой пробы иода, мл; $V_р$ — количество тиосульфата натрия, необходимое для титрования рабочей пробы, мл; 1,5 — количество метаналя, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора иода; $V_м$ — общий объем разбавленного раствора метаналя, мл ($V_м = 500$ мл); a — объем раствора метаналя (формалина), взятый для приготовления разбавленного раствора ($a = 10$ мл); b — объем пробы, взятый для анализа ($b = 5$ мл).

Для приготовления 0,06 %-ного раствора сульфаминовой кислоты 0,06 г сульфаминовой кислоты растворяют в 100 мл тетрахлормеркурата натрия. Раствор хранят в плотно закрытой темной посуде не более 2 сут.

Для приготовления 2 М раствора уксусной кислоты 114 мл концентрированной уксусной кислоты растворяют в 1 л воды.

Исходный стандартный раствор сульфита натрия с концентрацией 0,1 мг/мл приготавливают следующим образом:

0,2 г безводного сульфита натрия помещают в мерную колбу емкостью 1000 мл и доводят до метки прокипяченной дистиллированной водой. Точное содержание диоксида серы в исходном стандартном растворе определяют иодометрически. Для этого в конические колбы с притертой пробкой емкостью 250 мл вносят по 5 мл 2 М раствора уксусной кислоты, по 10 мл 0,01 н. раствора иода. Затем в одну из колб (сравнения) прибавляют 20 мл воды, в другую — 20 мл исходного раствора сульфита натрия и через 5 мин титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия, применяя в качестве индикатора крахмал. Концентрацию диоксида серы в исходном стандартном растворе ($C_{исх}$ мг/мл) рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{исх}} = \frac{32\,(V_x - V_p)\,N}{V}, \qquad (2)$$

где V_x — объем тиосульфата натрия, необходимого для титрования контрольной пробы, мл; V_p — объем тиосульфата натрия, необходимого для титрования рабочей пробы, мл; V — объем раствора сульфита натрия, взятый для титрования, мл; N — концентрация тиосульфата натрия, г-экв/л; 32 — молярная масса эквивалента диоксида серы, г/моль.

Определение концентрации диоксида серы в исходном стандартном растворе проводят 5 раз. Раствор хранят не более 30 мин.

Рабочий стандартный раствор сульфита натрия с содержанием диоксида серы 0,005 мг/мл готовят разбавлением исходного стандартного раствора. Объем исходного стандартного раствора V_1, необходимый для приготовления рабочего стандартного раствора, рассчитывают по формуле:

$$V_1 = \frac{0{,}005 \cdot 100}{C_{\text{исх}}}, \qquad (3)$$

где $C_{\text{исх}}$ — концентрация диоксида серы в исходном стандартном растворе, мг/мл.

Рассчитанный по формуле (3) объем исходного стандартного раствора помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят объем до метки поглотительным раствором тетрахлормеркурата натрия и тщательно перемешивают. Раствор хранят в течение дня.

Построение градуировочной зависимости

Градуировочную зависимость оптической плотности от концентрации диоксида серы строят по 3—5 сериям градуировочных растворов. Каждую серию, состоящую из пяти градуировочных растворов, готовят из свежеприготовленного рабочего стандартного раствора сульфита натрия.

Градуировочные растворы готовят в мерных колбах емкостью 50 мл, соблюдая следующий порядок сливания растворов: в колбу вносят рабочий стандартный раствор сульфита натрия (в соответствии с табл. 4.1) пипет-

Таблица 4.1

Шкала стандартов

Объем рабочего стандартного раствора, мл	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Вода дистиллированная, мл	49,0	48,0	47,0	46,0	45,0
Количество диоксида серы в 50 мл градуировочного раствора, мг	0,005	0,01	0,015	0,02	0,025

ками с одним делением (объем 3 отбирают пипетками 1+2 мл, объем 4 мл — 2+2 мл), 5 мл сульфаминовой кислоты, 10 мл раствора 4, 4′, 4″-триаминотрифенилметанол гидроксида, 10 мл 0,2 %-ного раствора метаналя. Объем в колбах доводят до метки водой, тщательно перемешивают. Оптическую

плотность растворов измеряют через 25 мин в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм при длине волны 572 нм относительно воды. Затем измеряют оптическую плотность раствора сравнения, который содержит все компоненты, кроме сульфита натрия. При дальнейших расчетах берется разность значений оптической плотности растворов, содержащих сульфит-ион, и раствора сравнения.

Проверку градуировочной зависимости следует проводить при смене партии реактивов, но не реже одного раза в 3 мес.

Отбор проб

Перед отбором газа собирают установку (рис. 4.1), не вводя трубку *2* в газоход *1*.

Проверяют схему на герметичность. Для этого плотно закрывают отверстие для входа газа в трубке *2* резиновой пробкой, включают электроаспиратор *9*, создавая разрежение в установке. Если в течение 3 мин поплавок ротаметра достигнет нулевой отметки, установка считается герметичной.

Отключают поглотительный прибор от системы с помощью трехходовых кранов, вставляют трубку в газоход, включают аспиратор, устанавливают максимальный расход газа по ротаметру, промывают и прогревают систему анализируемым газом в течение 3—5 мин, после чего устанавливают расход газа 0,5 л/мин и отключают аспиратор. Прогрев системы необходим для исключения конденсации влаги в газоотборном тракте.

Заливают в поглотительный прибор раствор тетрахлормеркурата натрия (ТХМ), добавляют на каждые 10 мл ТХМ 1 мл 0,06 %-ного раствора сульфаминовой кислоты для устранения влияния оксидов азота, открывают краны *3*, включают электроаспиратор и пропускают газ со скоростью 0,5 л/мин. Во время отбора пробы газа измеряют температуру термометром *6* и давление вакуумметром *7*. Объем поглотительного раствора и объем пропускаемого газа, а также поглотительный сосуд выбирают в зависимости от концентрации диоксида серы по табл. 4.2.

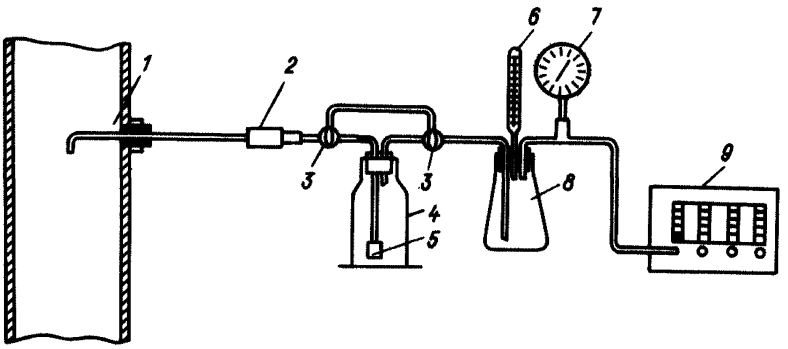


Рис. 4.1. Схема отбора газов из газохода в поглотительный сосуд.

1 — газоход, *2* — газозаборная трубка с фильтровальным патроном, *3* — трехходовые краны, *4* — поглотительный прибор, *5* — пористый распылитель, *6* — термометр, *7* — вакуумметр, *8* — каплеуловитель, *9* — электроаспиратор.

Таблица 4.2

Объемы газовой пробы и поглотительного раствора в зависимости от концентрации диоксида серы

Концентрация диоксида серы, мг/м³	Поглотительный сосуд	Объем отбираемого газа, л	Объем поглотительного раствора, заливаемого в поглотительный прибор, мл	Объем поглотительного раствора, отбираемого на анализ, мл
10—50	Поглотительный прибор с пористой пластинкой	1	10	5
50—500	Сосуд Дрекселя с пористым распылителем	0,5	50	5
500—5000	То же	0,5	100	1
5000—10 000	»	0,5	160	0,5

Объем пропущенного через поглотительный прибор газа контролируется ротаметром и секундомером при использовании электроаспиратора или по объему вытекшей из аспиратора воды при использовании водяного аспиратора. Количество отобранных для анализа проб газа должно быть не менее трех. Общее время, в течение которого производится отбор газа, должно составлять 20 мин.

Отобранные для анализа пробы хранятся не более 1 сут.

5. Обработка результатов измерений. Объем газа, пропущенного через поглотительный прибор, равен объему воды, вытекшей из аспиратора (при использовании водяного аспиратора).

При использовании электрического аспиратора объем пропущенного через поглотительный прибор газа ($V_г$) рассчитывают по формуле

$$V_г = \frac{w\,\tau}{60}, \qquad (4)$$

где w — скорость отбора газа, л/мин; τ — время отбора, с.

Объем газа, приведенный к нормальным условиям (V_0), рассчитывают по формуле:

$$V_0 = \frac{273 V_г (P \pm \Delta P)}{P_0\,(273 + t)}, \qquad (5)$$

где $V_г$ — объем пропущенного через поглотитель газа при условиях отбора, л; P — атмосферное давление, Па; ΔP — избыточное давление (разрежение) у ротаметра, Па; P_0 — давление при нормальных условиях, Па; t — температура газа перед ротаметром, °С.

Концентрацию (C мг/нм³) диоксида серы в анализируемом газе рассчитывают по формуле

$$C = \frac{a V_п}{b V_0} \cdot 100, \qquad (6)$$

где a — содержание диоксида серы в отобранной на анализ части поглотительного раствора, найденное по графику, мг; $V_п$ — общий объем поглотительного раствора, мл; b — объем поглотительного раствора, отобранный для анализа, мл; V_0 — объем пропущенного через поглотитель газа, приведенный к нормальным условиям, л.

По полученным результатам рассчитывают среднее арифметическое значение результатов анализа ($\overline{C}$):

$$\overline{C}=\frac{C_1+C_2+\ldots+C_n}{n}, \qquad (7)$$

где C_1, C_2, ..., C_n — концентрация диоксида серы в пробах, мг/м^3.

6. Техника безопасности. Перед началом работы по отбору проб газов сотрудники должны быть ознакомлены с действующими на производстве правилами техники безопасности. Работы, связанные с отбором проб на высоте, допускается проводить только при наличии прочных и устойчивых площадок, огражденных перилами высотой 1 м и бортовыми досками.

Запрещается устройство временных настилов на случайных опорах (бочках, кирпичах и т. д.). Запрещается ставить леса и подмостки на конструктивные элементы, не рассчитанные на дополнительную нагрузку, а также крепить их к малоустойчивым частям здания. Складывать инструменты, аппаратуру на рабочей площадке допускается при условии, что приняты меры против их падения вниз (скольжения, сдувания ветром, проскакивания сквозь щели в настиле и т. д.).

Работы при анализе проб газа должны выполняться с соблюдением «Основных правил безопасной работы в химической лаборатории».

Поглотительный раствор ТХМ относится к сильно действующим ядовитым веществам. Раствор особенно опасен при попадании в органы пищеварения. Поглотительный раствор в мерные пипетки отбирается с помощью резиновой груши. Категорически запрещается производить отбор растворов в пипетки ртом.

Примечание. Для отбора запыленного газа рекомендуется использовать газозаборную трубку с фильтровальным патроном (рис. 4.2). В качестве фильтрующего элемента в патронах могут быть использованы фильтры ФПП (при температуре газов до 60 °С), фторопластовая стружка (до 250 °С), стекловата (до 500 °С).

7. Требования к квалификации оператора. Все работы по настоящей методике может производить инженер или техник химической специальности, владеющий техникой анализа и прошедший инструктаж о правилах работы с токсичными газами и химическими веществами. Отбор газовых проб на анализ может осуществлять лаборант.

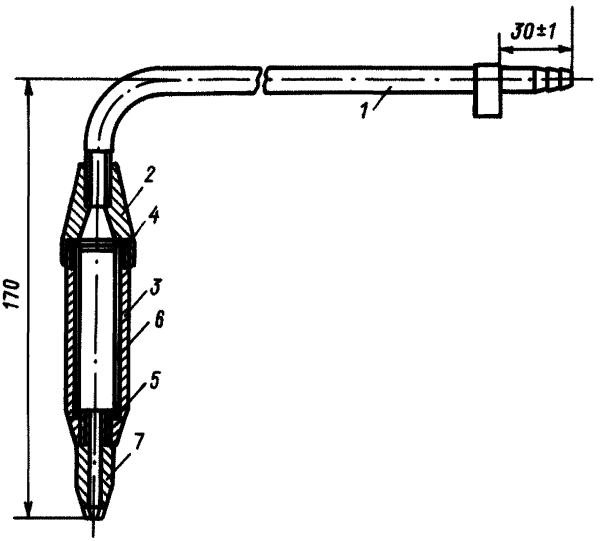


Рис. 4.2. Газозаборная трубка из нержавеющей стали.
1 — трубка; *2* — переходник; *3* — гильза; *4, 5* — прокладки; *6* — стакан; *7* — наконечник.

5. МЕТОДИКА РАЗДЕЛЬНОГО ИОДОАЛКАЛИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ СЕРОВОДОРОДА И ДИОКСИДА СЕРЫ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентраций сероводорода и диоксида серы в дымовых газах после печей дожига установок Клауса при температуре 80—90 °С и влажности 25—30 %. Диапазон измеряемых концентраций сероводорода 500—1500 мг/м^3, диоксида серы 3000—10 000 мг/м^3. Относительная погрешность не превышает ±25 %.

2. Метод измерения. В основу метода положены реакции взаимодействия сероводорода и диоксида серы с иодом, скорость которых значительно превышает скорость взаимодействия H_2S и SO_2 при наличии в растворе значительного (трехкратного) избытка иода:

$$H_2S + I_2 = 2HI + S;$$
$$SO_2 + I_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HI;$$
$$SO_2 + H_2S = S + H_2O.$$

[1] Методику подготовили: НИИОГаз (Л. С. Василевская, Н. И. Могилко), Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт искусственного волокна (ВНИИВпроект), (Г. И. Шимко, З. В. Козелкина, Н. Г. Ярцева); Волго-Уральский научно-исследовательский и проектный институт по добыче и переработке сероводородсодержащих газов (Волго-УралНИПИГаз) (Ф. Р. Исмагилов, А. Г. Шуэр).

Влияние на результат анализа оказывает конденсация паров воды ввиду их повышенного содержания в отходящих газах установок Клауса. Для предотвращения конденсации влаги применяют специальный пробоотборник с осушительным патроном и поглотительную склянку конструкции НИИОГаз.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

склянки поглотительные конструкции НИИОГаз;

склянки поглотительные Петри емкостью 30 мл;

весы ВЛА-200 М, ГОСТ 24104—80 Е;

меры массы, ГОСТ 7328 — 82 Е;

колбы конические емкостью 250 мл, ГОСТ 10394 — 72;

бюретки емкостью 25, 30 мл, ГОСТ 20292 — 74;

посуда мерная лабораторная стеклянная, ГОСТ 1770 — 74 Е;

цилиндры мерные емкостью 100 мл;

колбы мерные емкостью 100, 1000 мл,

пипетки мерные емкостью 5, 10, 20 мл;

секундомер, ГОСТ 5072 — 79 Е;

барометр, ГОСТ 23696 — 79;

термометр стеклянный лабораторный, шкала 0—50 °С, цена деления 0,5 °С, ГОСТ 215—73Е;

счетчик газовый барабанный типа ГСБ-400;

электроаспиратор ЭА-1 ТУ 25.11.1414 или другое аспирационное устройство;

натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), фиксанал, ТУ 6-09-2540 — 72; раствор 0,05 моль/дм^3;

иод, фиксанал, раствор 0,05 моль/дм^3, ТУ 6-09-2540 — 72;

натрий гидрат окиси (натрия гидроксид), раствор 0,1 моль/дм^3, ГОСТ 4328 — 77;

метиловый красный (насыщенный раствор индикатора в спирте);

калия иодид, ГОСТ 4232--74, 20 %-ный раствор;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;

крахмал, ГОСТ 10163-76, 0,5 %-ный раствор.

4. Подготовка и проведение измерений.

Отбор проб

Пробу газа отбирают из газохода с помощью специального пробоотборного устройства, изображенного на рис. 5.1. В зонд *1* вводится патрон *2* с осушителем газа (хлоридом кальция). Для этого к патрону с помощью резьбы крепится ручка *3*. Глубина ввода патрона определяется температурой отбираемого газа. Патрон должен находиться при температуре 70—80 °С, при которой не происходит конденсации паров воды.

К пробоотборному устройству подсоединяются через капиллярный кран последовательно соединенные поглотительные склянки. Первая — конструкции НИИОГаза (рис. 5.2) — предварительно заполняется 35—40 мл раствора иода; вторая — поглотительная склянка Петри — содержит 5 мл раствора иодида калия для предотвращения возможного уноса паров иода с газами. Собранную схему проверяют на герметичность.

Исследуемая проба газа аспирируется с объемным расходом не более

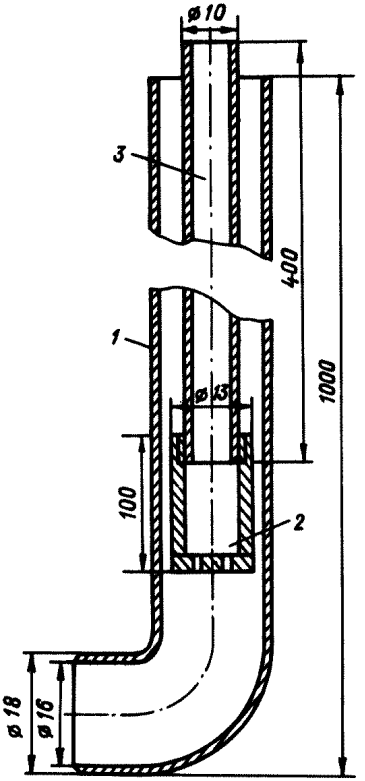


Рис. 5.1. Пробоотборное устройство.

1 — зонд, *2* — патрубок, *3* — ручка.

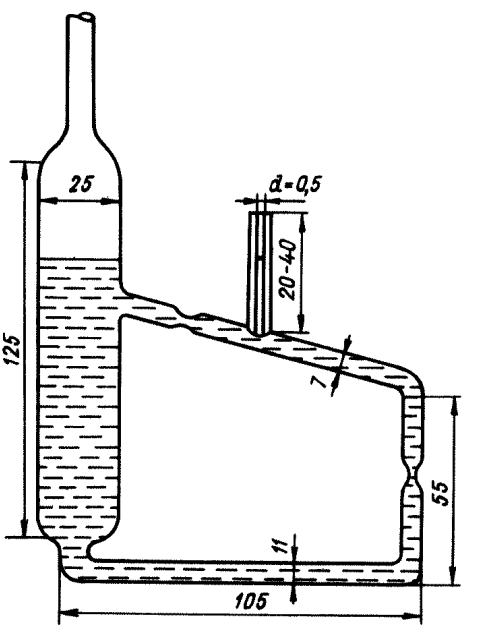


Рис. 5.2. Поглотительная склянка конструкции НИИОГаз.

20 дм³/ч так, чтобы поглотительный раствор в первой склянке приобрел бледно-коричневый цвет. Необходимый для анализа дымовых газов объем пробы (3—5 дм³) устанавливается по этому признаку.

Во время отбора проб регистрируют температуру, атмосферное давление, избыточное давление (разрежение) в линии отбора, измеренное у газового счетчика, и измеряют объем пропущенного газа газовым счетчиком или по объему вытекшей из аспиратора воды при использовании водяного аспиратора. После окончания пропускания газа поглотительные склянки отсоединяют от пробоотборной линии и аспиратора, закрывают заглушки и доставляют в лабораторию. Срок хранения пробы — не более 3 ч.

Анализ проб

Содержимое поглотительных склянок переносят в коническую колбу, тщательно ополоснув водой склянку и стенки колбы. Избыток иода титруют раствором тиосульфата натрия до появления светло-желтой окраски раствора, затем приливают 1 см³ крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски раствора. В эту же колбу добавляют примерно 0,5 мл раствора тиосульфата натрия и 2—3 капли метилового красного, после чего титруют содержимое колбы раствором гидроксида натрия 0,05 моль/дм³, пока цвет раствора из красного не станет желтым.

5. Обработка результатов измерений. Содержание сероводорода (C_1 мг/м³) и диоксида серы (C_2 мг/м³) рассчитывается по количеству израсходованных на титрование иода и щелочи согласно формулам:

$$C_1 = \frac{17\,(2V - S)\,C'}{2V_0} \cdot 1000; \qquad (1)$$

$$C_2 = \frac{32\,(S - V)\,C'}{2V_0} \cdot 1000; \qquad (2)$$

где $V = V' - (V_1 + V_2)$ (здесь V' — объем раствора иода концентрацией 0,05 моль/л, взятый на анализ, мл; V_1 — объем раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,05 моль/л, израсходованный на титрование испытуемого раствора, мл; V_2 — объем раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,05 моль/л в третьей поглотительной склянке, мл); V_0 — объем пропущенного газа, приведенный к нормальным условиям (0 °С и 760 мм рт. ст.), дм³; S — объем раствора гидроксида натрия 0,05 моль/л, израсходованный на титрование испытуемого раствора, мл; C' — концентрация тиосульфата натрия, моль/л; 17 — молярная масса эквивалента сероводорода, г/моль; 32 — молярная масса эквивалента диоксида серы, г/моль.

Объем газа при нормальных условиях (V_0 дм³) рассчитывают по формуле:

$$V_0 = \frac{273V_r\,(P \pm \Delta P)}{760\,(273 + t)}, \qquad (3)$$

где V_r — объем пропущенного через поглотитель газа при условиях отбора, дм³; P — атмосферное давление, мм рт. ст.; ΔP — избыточное давление

(разрежение) у счетчика или водяного аспиратора, мм рт. ст.; t — температура газа перед аспиратором, °С.

6. Техника безопасности. К отбору проб допускаются операторы технологических установок и отборщики проб, прошедшие специальный инструктаж. Проведение анализов выполняется лицами, обученными правилам работы в химической лаборатории, имеющими допуск к самостоятельной работе. Обязательным является ознакомление со следующими инструкциями: Общие правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории. Правила пожарной безопасности на предприятиях газовой промышленности. Правила пользования спецодеждой и предохранительными приспособлениями. Оказание помощи при несчастных случаях.

7. Требования к квалификации лиц, проводящих измерения. К работе могут привлекаться лаборанты, допускаемые по общим правилам к работе с сероводородом, имеющие опыт работы по анализу газов не менее двух лет и прошедшие инструктаж по технике безопасности работ в химической лаборатории.

6. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОКСИДОВ АЗОТА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКТИВА ГРИССА — ИЛОСВАЯ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентраций суммы оксида и диоксида азота в выбросах, диапазон измеряемых концентраций 10—1000 мг/м^3. Погрешность измерения 13 % определяемого значения.

2. Метод измерения. Метод основан на взаимодействии нитрит-иона и п-аминобензолсульфокислоты (сульфаниловой кислоты) с образованием диазосоединения, которое, реагируя с 1-нафтиламином, дает азокраситель, окрашивающий раствор от бледно-розового до красно-фиолетового цвета. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации нитритов.

Оптическую плотность растворов измеряют с помощью фотоэлектроколориметра.

Определению мешает диоксид серы. Влияние диоксида серы устраняется кристаллическим оксидом хрома (VI), трубка с которым помещается при отборе газа перед газовой пипеткой, и добавлением в поглотительный раствор 10 % ацетона.

3. Средства измерения, реактивы, материалы:

фотоэлектроколориметр, ГОСТ 12083—78;

весы аналитические, ГОСТ 24104—80 Е;

---

[1] Методику подготовили: ВНИИОСуголь (А. М. Петрова, Л. А. Чебыкина, Л. М. Николаева, О. М. Заичкина, В. Г. Путилов, Н. Н. Чижов)

меры массы ГОСТ 7328—82 Е;
термометр, цена деления 0,1 °С, ГОСТ 215—73 Е;
барометр, ГОСТ 23696—79 Е;
вакуумметр типа ВТИ, ТУ 25.05.1481—73;
газозаборная трубка;
фильтровальный патрон;
насос с всасывающим и нагнетающим штуцерами;
насос вакуумный 2НВР-5ДМ, ТУ 26-04-604—79;
газовые пипетки, емкостью 200 мл;
аппарат для встряхивания колб и пробирок АВУ-10р, модель Ц-2332, ТУ 64—1—1081—73;
колбы мерные 1-50-2, 1-100-2, 1-250-2, 1-500-2, ГОСТ 1770—74Е;
пипетки 1-2-1, ГОСТ 20292—74;
цилиндры 1-250, 1-500, ГОСТ 1770—74 Е;
бюретки 6-2-10-0,05, 5-2-100-0,1, ГОСТ 20292—74 Е;
уксусная кислота, хч, ГОСТ 61—75;
1-нафтиламин, чда, ГОСТ 7727—74;
п-аминобензолсульфокислота, чда, ГОСТ 5821—78;
нитрит натрия, хч, ГОСТ 4197—74;
оксид хрома (VI), чда, ГОСТ 3776—78;
ацетон, чда, ГОСТ 2603—79;
вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;
фильтр бумажный (любой), ТУ 6-09-1678—77.

4. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Для приготовления 12 %-ного раствора уксусной кислоты 128 мл концентрированной уксусной кислоты (99,5 %) помещают в мерную колбу емкостью 1000 мл и доводят водой до метки.

Для получения раствора п-аминобензолсульфокислоты (сульфаниловой кислоты) 1,5 г ее растворяют в 450 мл 12 %-ного раствора уксусной кислоты. Раствор готовят не менее чем за сутки до использования и хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

Раствор 1-нафтиламина приготовляется путем растворения 0,3 г его в 60 мл воды. Нагревают на водяной бане до образования на дне колбы лиловых капель, фильтруют через бумажный фильтр, оставляя осадок на дне колбы. К фильтрату приливают 450 мл 12 %-ного раствора уксусной кислоты. Раствор готовят не менее чем за сутки до использования.

Поглотительный раствор готовится непосредственно перед использованием путем смешивания раствора 1-нафтиламина и *п*-аминобензолсульфокислоты в отношении 1:1 и добавления 10 % ацетона к общему объему.

Для приготовления исходного стандартного раствора 2—3 г нитрита натрия растирают и сушат при 50—60 °С в течение 2 ч. Навеску 0,1497 г высушенного нитрита натрия растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл водой. Этот раствор соответствует содержанию диоксида азота 1 мг/мл.

Рабочий стандартный раствор готовят перед анализом, для чего в мерную колбу емкостью 250 мл пипеткой Мора вносят 1 мл исходного стандартного

раствора емкостью 1 мл и доводят до метки водой; 1 мл рабочего стандартного раствора содержит 0,004 мг нитрит-иона.

Рабочий стандартный раствор Б готовят перед анализом. В мерную колбу емкостью 100 мл пипеткой Мора вносят 1 мл исходного стандартного раствора емкостью 1 мл и доводят до метки водой; 1 мл рабочего стандартного раствора Б содержит 0,01 мг/мл нитрит-иона.

Для перевода оксида азота в диоксид в качестве окислителя используют оксид хрома (VI), который помещают в стеклянную трубку диаметром 6 мм. Длина слоя составляет 17 см.

Построение градуировочных зависимостей

Строят две зависимости оптической плотности от концентрации диоксида азота по 3—5 сериям градуировочных растворов. Первую зависимость строят для определения малого количества нитрит-ионов в 50 мл раствора (0,004—0,028 мг), вторую — для большого (0,01—0,06 мг).

В мерные колбы емкостью 50 мл с помощью микробюретки емкостью 10 мл вносят рабочий стандартный раствор нитрата натрия А или Б в соответствии с табл. 6.1, доводят объем до метки поглотительным раствором, содержащим

Таблица 6.1

Схема приготовления растворов для построения градуировочной зависимости

Объем рабочего стандартного раствора, мл	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
Объем поглотительного раствора, мл	49	48	47	46	45	44	43
Количество диоксида азота (мг) в 50 мл градуировочного раствора при использовании							
стандартного раствора А	0,004	0,008	0,012	0,016	0,020	0,024	0,028
стандартного раствора Б	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07

10 % ацетона (по объему), интенсивно встряхивают и через 30 мин замеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре при длине волны 540 нм относительно поглотительного раствора, который является раствором сравнения.

Измерение оптической плотности стандартов на основе рабочего раствора А производят в кюветах с шириной рабочей грани 10 мм, на основе рабочего стандартного раствора Б — в кюветах на 5 мм.

Проверку градуировочных зависимостей следует проводить при смене партии реактивов, но не реже одного раза в 3 мес.

Отбор проб

Собирают установку для отбора газов, как указано на рис. 6.1, не подсоединяя вакуумированный сосуд. Вставляют газозаборную трубку в газоход и продувают для прогревания системы анализируемым газом с помощью любого тягодутьевого устройства (аспиратор, насос) в течение 3—5 мин. Отсоединяют тягодутьевое устройство и присоединяют вакуумированный до остаточного давления 2600 Па сосуд с поглотительным раствором. Ставят кран *4*

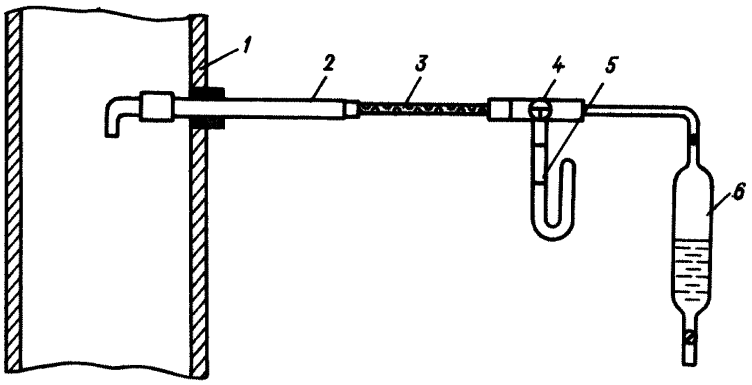


Рис. 6.1. Схема отбора газов в вакуумированный сосуд.
1 — газоход, *2* — газозаборная трубка с фильтровальным патроном, *3* — трубка с окислителем, *4* — трехходовой кран, *5* — вакуумметр, *6* — вакуумированный сосуд.

в положение «вакуумметр — сосуд», открывают кран на вакуумированном сосуде и измеряют разрежение в нем. Затем кран *4* ставят в положение «газозаборная трубка — вакуумметр — сосуд» и производят отбор газа.

Объем поглотительного раствора, заливаемого в сосуд, выбирают в зависимости от содержания оксидов азота по табл. 6.2.

Время, в течение которого производится отбор газа, должно составлять 20 мин. Количество отобранных для анализа проб должно быть не менее трех.

Анализ проб

Отобранные для анализа пробы хранятся не более суток. Определяют оптическую плотность раствора на фотоколориметре при длине волны 540 нм в кюветах с расстоянием между гранями 5 или 10 мм в зависимости от концентрации оксидов азота (табл. 6.2). По измеренной оптической плотности раствора и градуировочной зависимости находят содержание нитрит-иона в анализируемой пробе.

Таблица 6.2

Объем поглотительного раствора в зависимости от концентрации диоксида азота

Концентрация диоксида азота, мг/м^3	50	50—200	200—500	500—800	> 800
Объем поглотительного раствора, мл	10	20	40	50	70
Расстояние между гранями кюветы, мм	10	10	5	5	5

Если по истечении 30 мин проанализировать пробы не представляется возможным, раствор из пипеток сливают в колбы, плотно закрывают пробками и хранят в темном прохладном месте, но не более 1 сут.

При анализе газовой пробы замеряют остаточное давление в сосуде с помощью вакуумметра.

5. Обработка результатов анализа. Объем газовой смеси ($V_г$), отобранной на анализ, рассчитывают следующим образом:

$$V_г = V_п - V_ж, \quad (1)$$

где $V_п$ — емкость газовой пипетки, мл; $V_ж$ — объем поглотительного раствора в пипетке, мл.

Объем газа при нормальных условиях (V_0) рассчитывают по формуле:

$$V_0 = \frac{273V_г\,(P - P' - P'')}{101{,}3\,(273 + t)}, \quad (2)$$

где $V_г$ — объем отобранного на анализ газа, мл; P — атмосферное давление, Па; P' — остаточное давление газа в вакуумированном сосуде, Па; P'' — остаточное давление в вакуумированном сосуде после отбора пробы газа из газохода, Па; t — температура окружающего воздуха, °С.

Концентрацию диоксида азота (C мг/нм^3) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{2aV_п}{V_0 V_к} \cdot 10^6, \quad (3)$$

где a — количество нитрит-иона, найденное по градуировочной зависимости, мг; 2 — коэффициент, учитывающий образование одной молекулы азотистой кислоты из двух молекул диоксида азота; $V_п$ — объем поглотительного раствора, залитый в газовые пипетки, мл; $V_к$ — объем поглотительного раствора, для которого проводилось построение градуировочного графика, мл ($V_к = 50$ мл); V_0 — объем газовой пробы, приведенный к нормальным условиям, мл.

По найденным значениям концентрации оксидов азота в пробах рассчитывают среднее арифметическое значение.

6. Техника безопасности (см. раздел 2).

7. Требования к квалификации оператора. Работы может производить инженер или техник химической специальности, владеющий техникой анализа и прошедший инструктаж о правилах работы с токсичными газами и химическими веществами.

Отбор проб на анализ может осуществлять лаборант.

7. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРОУГЛЕРОДА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПО ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТУ МЕДИ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентраций сероуглерода в диапазоне 0,5—70 мг/м^3 в вентиляционных выбросах вискозных производств.

Условия проведения измерений:

температура окружающей среды и анализируемой газовой смеси 273—

[1] Методику подготовил ВНИИВпроект (И. Г. Шимко, З. В. Козелкина, Н. Г. Ярцева).

318 К; атмосферное давление 96—101 кПа; относительная влажность окружающего воздуха и газовой смеси 30—80 %. Относительная погрешность во всем интервале концентраций не превышает ±20 %.

2. Метод измерения. Метод основан на фотометрировании желто-бурого раствора диэтилдитиокарбамата меди, который образуется при взаимодействии сероуглерода с диэтиламином и уксусно-кислой медью. Сероуглерод поглощается раствором диэтиламина при пропускании через раствор анализируемой газовоздушной смеси из вентиляционного газохода. Сероводород и диоксид серы, которые присутствуют в газовоздушной смеси и мешают определению сероуглерода, улавливаются специальными фильтрами, которые ставятся перед поглотительными приборами.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

пипетки емкостью 1, 2, 5, 10, 15 $см^3$, класс 2, ГОСТ 20292—74;

колбы мерные емкостью 25, 50, 100, 250, 500 $см^3$, класс 2, ГОСТ 1770—74;

цилиндры мерные емкостью 10, 20 $см^3$, ГОСТ 1770—74, 2-й класс;

термометр лабораторный, цена деления ±1 °С, ГОСТ 215—73 Е;

секундомер, ГОСТ 5072—79 Е;

весы ВЛА-200, ГОСТ 24104—80 Е;

меры массы ГОСТ 7328—82 Е;

электроаспиратор или другое аспирационное устройство;

фотоколориметр ГОСТ 12083—78 класс 1, ГОСТ 16150—74;

фильтры для поглощения сероводорода и диоксида серы, приборы поглотительные с пористой пластиной;

сероуглерод перегнанный, ГОСТ 19213—73;

спирт этиловый ректификат, ГОСТ 18300—72;

диэтиламин, 1,5 %-ный спиртовой раствор, ТУ 6-09-68—70;

меди ацетат, 0,05 %-ный спиртовой раствор, ГОСТ 5852—73;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709-- 72.

Срок хранения всех применяемых реактивов не должен превышать нормы, установленные соответствующими ГОСТами. Калибровка мерной посуды проводится по ГОСТ 8.100—73.

4. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Готовят вспомогательный 0,05 %-ный спиртовой раствор ацетата меди, поглотительный 1,5 %-ный раствор диэтиламина, которые используются свежеприготовленными.

Для подготовки стандартного раствора сероуглерода в мерную колбу емкостью 25 $см^3$ приливают 20 $см^3$ раствора диэтиламина. Закрывают колбу пробкой и взвешивают с точностью ±0,0002 г. С помощью пипетки с грушей в колбу переносят 1—2 капли сероуглерода и опять взвешивают. По разности двух взвешиваний определяют массу внесенного сероуглерода. Содержимое колбы доводят раствором диэтиламина до метки, перемешивают. Рассчитывают массовую концентрацию сероуглерода в 1 $см^3$ раствора. Соответствующим разбавлением раствора сероуглерода раствором диэтиламина готовят раствор с заданным содержанием сероуглерода.

Построение градуировочной зависимости

Зависимость оптической плотности от концентрации сероуглерода в градуировочных растворах строят по 3—6 сериям измерений. Каждую серию, состоящую из 6 градуировочных растворов, готовят из свежеприготовленного стандартного рабочего раствора с содержанием сероуглерода 5 мкг/см^3.

Для приготовления каждой серии в мерные цилиндры емкостью 10 см^3 приливают по 0,5 см^3 ацетата меди, добавляют с помощью пипеток 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 см^3 стандартного раствора сероуглерода (с содержанием 5 мкг/см^3), доводят объем раствора в цилиндрах до метки раствором диэтиламина и перемешивают (таблица).

Схема приготовления растворов для построения градуировочной зависимости:

Колба	0	1	2	3	4	5	6
Объем стандартного раствора с содержанием сероуглерода 5 мкг/см^3	0	0,5	1	2	3	4	5
Объем раствора ацетата меди, см^3	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Объем раствора диэтиламина, см^3	10	9,5	9,0	8,0	7,0	6,0	5,0
Содержание сероуглерода в градуировочном растворе, мкг	0	2,5	5	10	15	20	25

Раствор сравнения, используемый при измерении оптической плотности, готовят одновременно и аналогично градуировочным растворам.

Через 30—35 мин измеряют оптическую плотность растворов с помощью фотоколориметра при длине волны $\lambda = 400$ нм (синий светофильтр) в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

По измеренным оптическим плотностям строят градуировочную зависимость, откладывая по оси абсцисс содержание сероуглерода в градуировочных растворах, мкг, а по оси ординат — соответствующую оптическую плотность.

Отбор пробы

Отбор пробы исследуемой газовоздушной смеси производят из вентиляционного газохода со скоростью 0,5 дм^3/мин в течение 15—20 мин в два последовательно соединенных поглотительных прибора с помощью установки, изображенной на рис. 7.1. В каждый прибор наливают 10 см^3 поглотительного раствора. Количество отобранных проб должно быть не менее трех. Время с момента взятия пробы до начала анализа не должно превышать 1 ч.

Анализ пробы

По окончании отбора пробы раствор из каждого поглотительного прибора отдельно количественно переносят в мерные цилиндры. Приливают по 0,5 см^3 раствора ацетата меди, перемешивают. Через 30—35 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов описанным выше способом.

5. Обработка результатов измерения. По градуировочной зависимости

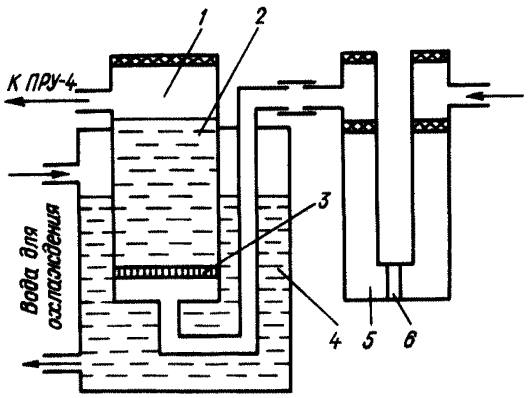


Рис. 7.1. Установка для определения концентрации сероуглерода в газоходе.

1 — прибор поглотительный, *2* — раствор поглотительный, *3* — пористая пластина, *4* — ванна, *5* — фильтр поглотительный, *6* — перегородка из стеклоты.

определяют количество сероуглерода в испытуемых растворах (мкг), соответствующее сумме оптических плотностей растворов двух поглотителей (последовательно соединенных).

Концентрацию сероуглерода (C мг/м^3) в анализируемой газовой смеси вычисляют по формуле:

$$C=\frac{a}{VK},$$

где a — количество сероуглерода в анализируемом растворе, найденное по градуировочной зависимости, мкг; K — коэффициент приведения объема пропущенной газовой смеси к нормальным условиям; V — объем газовой смеси, отобранной для анализа, дм^3.

Коэффициент приведения объема газа к нормальным условиям рассчитывают по формуле:

$$K=\frac{273\,(P\pm\Delta P)}{101{,}3\,(273+t)},$$

где P — атмосферное давление, кПа; t — температура газовой смеси перед измерителем расхода, °С; ΔP — избыточное давление (разрежение) перед измерителем расхода, кПа.

6. Техника безопасности. Все операции должны выполняться согласно инструкции «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях» (1979 г.).

7. Требования к квалификации оператора. Анализы выполняются лаборантом 2-го или 3-го разряда согласно «Единому тарифно-квалификационному справочнику работ и профессий рабочих» (М., Машиностроение, 1969, вып. 1).

8. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРОУГЛЕРОДА ИОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для измерения концентрации сероуглерода в диапазоне 70—5000 мг/м^3 в вентиляционных выбросах вискозных производств. Относительная погрешность во всем интервале концентраций не превышает ±20 %.

2. Метод измерения. Метод основан на реакции образования этилксантогената при взаимодействии сероуглерода со спиртовым раствором гидроксида калия с последующим иодометрическим определением ксантогената. Определению мешают сероводород и диоксид серы. Влияние этих компонентов устраняется улавливанием их стандартными поглотителями сероводорода и диоксида серы.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

бюретка емкостью 25 см^3, ГОСТ 20292—74Е, класс 2;

пипетки емкостью 1, 5, 10 см^3, ГОСТ 20292—74Е, класс 2;

колбы конические емкостью 500, 1000 см^3, ГОСТ 10394—72;

капельница, ТУ 25-11-1126—75;

цилиндры мерные емкостью 25, 50, 100 см^3, ГОСТ 1770—74Е, класс 2;

термометр лабораторный, цена деления ±1 °С, ГОСТ 215—73Е;

секундомер, ГОСТ 5072—79Е;

весы лабораторные ВЛА-200М, ГОСТ 24104—80Е;

меры массы Г-2-210, ГОСТ 7328—82Е, класс 2;

поглотительные приборы — склянки Дрекселя;

зажимы для резиновых трубок винтовые, ТУ 64-1-964- 75;

трубки индикаторные для поглощения сероводорода и диоксида серы, ТУ 1274-37-20—76;

иод, стандарт-титр (фиксанал), 0,1 к-экв., ТУ 6-09-2540—72;

кислота уксусная ледяная, ГОСТ 61—75;

калия гидроксид, СТ СЭВ 1439—78;

калия иодид, ГОСТ 4232—74;

калия бихромат, ГОСТ 4459—75;

крахмал, ГОСТ 10163—76;

фенолфталеин, ГОСТ 5850—72;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

Срок хранения всех применяемых реактивов не должен превышать нормы, установленной соответствующим ГОСТом. Калибровка мерной посуды проводится по ГОСТ 8.100—73.

4. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Для получения поглотительного 5 %-ного раствора гидроксида калия в мерную колбу емкостью 1000 см^3 приливают цилиндром около 500 см^3 этилового спирта, растворяют в нем 50 г гидроксида калия и доводят до метки этиловым спиртом.

---

[1] Методику подготовил ВНИИВпроект (И. Г. Шимко, З. В. Козелкина, Н. Г. Ярцева).

Готовят 20 %-ный раствор уксусной кислоты, 2 %-ный раствор крахмала и 0,1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Раствор иода концентрацией 0,1 моль/л получают следующим образом: в мерной колбе емкостью 1000 см^3 готовят раствор иодида калия, для чего 25 г иодида калия растворяют в 250 см^3 дистиллированной воды. В этом растворе иодида калия растворяют фиксанал иода. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Отбор проб

Через каждый из трех параллельно соединенных поглотительных прибора, содержащих по 30 см^3 поглотительного раствора, пропускают по 15 дм^3 исследуемого воздуха с расходом 0,5 дм^3/мин.

Во время отбора пробы воздуха необходимо фиксировать атмосферное давление, давление в газоходе и температуру в месте отбора пробы.

Анализ проб

По окончании отбора пробы воздуха содержимое каждого из трех поглотителей, заполненных спиртовым раствором гидроксида калия, количественно переносят в колбу для титрования.

Поглотители промывают несколько раз дистиллированной водой, и промывные воды сливают в ту же колбу. Качество промывки поглотителей проверяют добавлением в последнюю промывную воду двух-трех капель раствора фенолфталеина. Если промывная вода не окрашивается в розовый цвет, промывку прекращают. Раствор в колбе для титрования нейтрализуют 20 %-ным раствором уксусной кислоты по фенолфталеину и добавляют 10 см^3 ее избытка. Потом пробу охлаждают до комнатной температуры, добавляют 1 см^3 раствора крахмала и титруют раствором иода до устойчивой синей окраски.

Одновременно в тех же условиях проводят одно-два контрольных определения холостых проб. Для этого в колбу для титрования приливают 90 см^3 спиртового раствора гидроксида калия, добавляют 150—200 см^3 дистиллированной воды и 2—3 капли раствора фенолфталеина. Пробу нейтрализуют 20 %-ным раствором уксусной кислоты по фенолфталеину, добавляют 10 см^3 ее избытка, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 1 см^3 раствора крахмала и титруют раствором иода до устойчивой синей окраски.

5. Обработка результатов измерения. Концентрацию сероуглерода (C мг/м^3) в анализируемой газовой смеси вычисляют по формуле:

$$C = \frac{0{,}1\ (a-b) \cdot 76}{VK} \cdot 1000,$$

где a — объем раствора иода 0,1 моль/л, израсходованного на титрование анализируемой пробы газа, см^3; b — объем раствора иода 0,1 моль/л, израсходованного на титрование контрольной пробы, см^3; 76 — молярная масса эквивалента, г/моль; V — объем газовой смеси, отобранной для анализа, дм^3; K — коэффициент приведения объема пропущенной газовой смеси к нормальным условиям.

Коэффициент приведения объема воздуха к нормальным условиям определяют по формуле:

$$K=\frac{273(P\pm\Delta P)}{101{,}3\ (27+t)},$$

где P — атмосферное давление, кПа; t — температура газовой смеси перед измерителем расхода, °С; ΔP — избыточное давление (разрежение) перед измерителем расхода, кПа.

Результат округляется до третьего десятичного знака.

6. Техника безопасности. Все операции должны выполняться согласно инструкции «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях» (1979 г.).

7. Требования к квалификации оператора. Анализ выполняется лаборантом 2-го или 3-го разряда согласно «Единому тарифно-квалификационному справочнику работ и профессий рабочих» (Вып. 1. М., Машиностроение. 1969).

9. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИБОРА ГХЛ-1 [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентрации оксида углерода в диапазоне 23 300—349 500 мг/нм^3 в организованных промышленных выбросах. Погрешность не превышает ±22 %.

2. Метод измерения. Основан на последовательном поглощении CO_2, SO_2, H_2S, кислорода, непредельных углеводородов и оксида углерода поглотительными растворами, как это предусмотрено требованиями ГОСТ 5439—76.

Газы основного характера (аммиак, пиридин и др.), являющиеся мешающими компонентами, поглощаются раствором серной кислоты в одном из поглотительных сосудов газоанализатора ГХЛ-1.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

газоанализатор ГХЛ-1, ГОСТ 7018—75;

песочные часы на 1 мин, ГОСТ 10576—74;

металлическая (стальная, медная, латунная) газоотборная трубка для отбора проб газа из зоны с температурой не выше 250 °С, внутренний диаметр 4—6 мм;

водоохлаждаемое газоотборное устройство для отбора проб из зоны с температурой выше 250 °С (рис. 9.1);

уплотняющее устройство (рис. 9.2);

патрон стеклянный (рис. 9.3);

трубка 1М, ГОСТ 5496—78 (трубка резиновая, техническая, тип 1, для растворов кислот, щелочей, воды, воздуха, азота, внутренний диаметр 4,5 мм, толщина стенки 1,3 мм);

---

[1] Методику подготовил Запорожский филиал НИИОГаза (Б. П. Беляков, Е. В. Еньков, А. А. Портнов, В. Т. Максимова, О. М. Фоменко).

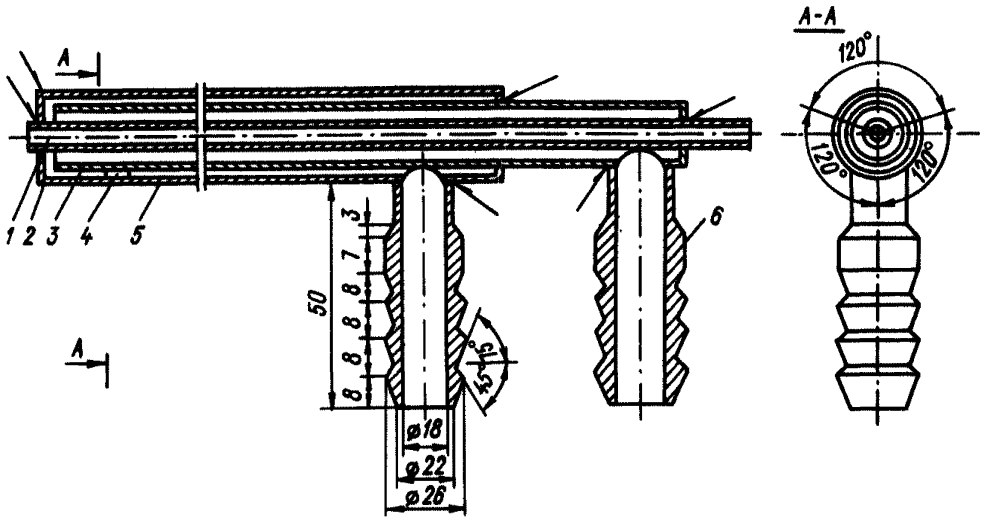


Рис. 9.1. Водоохлаждаемое газоотборное устройство.

1 — труба (∅6×1), *2* — пластина, *3* — труба (∅22×2), ГОСТ 10704—76, *4* — центрирующая накладка, *5* — труба (∅32×2), ГОСТ 10704—76, *6* — штуцер.

кран трехходовой;

аспиратор для отбора и хранения проб газа, ГОСТ 18954—73;

поглотительные растворы гидроксида калия, брома, пирогаллола, суспен-

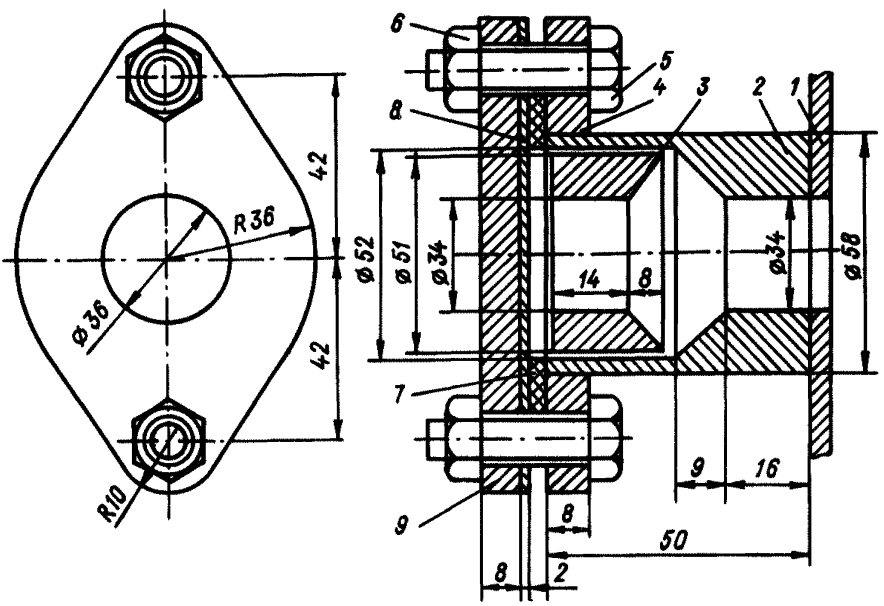


Рис. 9.2. Уплотняющее устройство.

1 — кожух дымохода, *2* — корпус, *3* — нажим, *4* — фланец, *5* — болт М8, *6* — гайка М8, *7* — прокладка асбестовая, *8* — пластина, *9* — нажимной фланец.

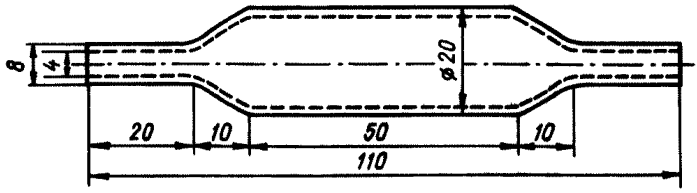


Рис. 9.3. Патрон стеклянный.

зию закиси меди в серной кислоте с бета-нафтолом приготовляют по ГОСТ 5439—76, 30 %-ный раствор серной кислоты (для поглощения основных газов) — по ГОСТ 4204—77, запирающая жидкость для газоанализатора ГХЛ-1 и для аспиратора (10 %-ный раствор серной кислоты) — по ГОСТ 5439—76;

аскарит, ч, ТУ 6-09-4128—75;

солидол синтетический, ГОСТ 4366—76;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;

шнур асбестовый, ГОСТ 1779—72;

картон асбестовый, ГОСТ 2850—75;

стекловолокно.

4. Подготовка и проведение измерений. Анализ проводят при комнатной температуре, изменение которой в процессе анализа не должно превышать 2 °С.

Подготовка пробоотборной аппаратуры

Все стеклянные части аспиратора, патрон и трехходовой кран промывают водой. Аспиратор собирают, как указано в ГОСТ 1854—73. Патрон заполняют стекловолокном.

К трубопроводу или к металлическому кожуху канала, по которому движутся анализируемые газы, должно быть приварено уплотняющее устройство (рис. 9.2).

При температуре в газоходе *1* выше 250 °С используют водоохлаждающее газоотборное устройство (рис. 9.4), к которому подсоединяют резиновые рукава *11* и *12*. Подводящий рукав *11* подсоединяют к водопроводу, отводящий рукав *12* — к сливной воронке (или трубе). Включают охлаждающую воду.

На газоотборную трубку *13* надевают резиновую трубку *14*, другой конец которой надевают на заполненный стекловолокном патрон *15*. К патрону *15*, предназначенному для очистки газов от пыли, присоединяют трубку *16*, другой конец которой надевают на отросток трехходового крана *17*. На противоположный отросток трехходового крана надевают резиновую трубу *18*, а другой ее конец присоединяют к нужной пипетке аспиратора *19*. На третий отросток трехходового крана надевают резиновую трубку *20*. Свободный конец трубки *20* выводят за пределы помещения, в котором производят отбор проб газа, или относят на расстояние 5 м в направлении ветра, если отбор проб осуществляют на открытом воздухе. Трехходовой кран устанавливают в положение «а».

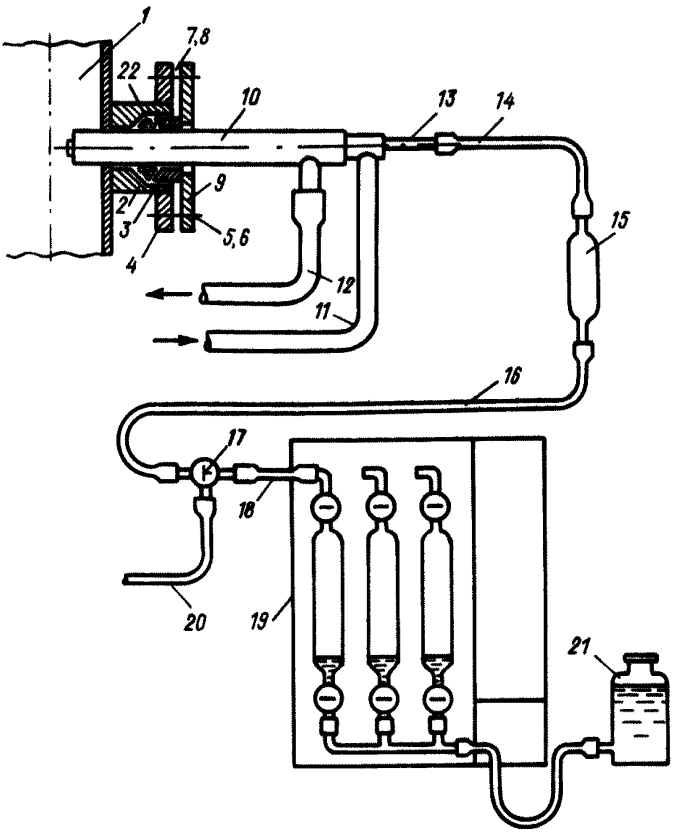


Рис. 9.4. Схема установки для отбора проб газа (трехходовой кран в положении «а»).

Свинтив гайки *6* с болтов *5* уплотняющего устройства *2*, снимают нажимной фланец *9*, пластину *8* и асбестовую прокладку *7*. Вынимают из корпуса уплотнительного устройства нажим *3*.

На водоохлаждаемое газоотборное устройство *10* надевают сначала нажимной фланец *9*, затем нажимное кольцо *3*. Газоотборное устройство вставляют в уплотнительное устройство. На газоотборное устройство наматывают шнуровой асбест с таким расчетом, чтобы после того, как он будет вдвинут в корпус *2*, вставленное вслед за ним кольцо *3* выступало из фланца *4* на 5···7 мм. Передвигая кольцо *3* по газоотборному устройству *10*, вдвигают кольцо и шнуровой асбест *22* в корпус *2*. Прижимают болтами фланец *9*. Гайки *6* болтов *5* должны быть затянуты таким образом, чтобы газоотборное устройство усилием руки нельзя было переместить в уплотнительном устройстве.

При температуре в газоходе ниже 250 °С вместо водоохлаждаемого газоотборного устройства в уплотнительном устройстве таким же образом укрепляют металлическую газоотборную трубку.

Отбор проб

Склянку *21* поднимают выше аспиратора. Открывают нижний, а затем верхний кран пипетки и заполняют ее запирающей жидкостью до верхнего крана, вытесняя воздух из пипетки в атмосферу через находящийся в положении «а» трехходовой кран и резиновую трубку *20*.

Осуществляют промывку газоотборной линии отбираемым для анализа газом. Для этого склянку *21* опускают ниже аспиратора *19* и одновременно устанавливают трехходовой кран в положение «б». Запирающая жидкость перетекает из пипетки в склянку *21*, а пипетка заполняется газом. Когда жидкость в пипетке приблизится к нижнему крану пипетки, склянку *21* поднимают выше аспиратора, одновременно переводя трехходовой кран в положение «а». При этом запирающая жидкость вытесняет набранный в пипетку газ в атмосферу. Промывку — отбор анализируемого газа в пипетку и вытеснение его в атмосферу — повторяют несколько раз. Необходимое количество операций промывки определяют по формуле

$$m \geqslant 4 \frac{V_л}{V_г},$$

где $V_л$ — объем газоотборной линии (газозаборной трубки, патрона, резиновых трубок); $V_г$ — объем пипетки.

Когда последний «промывочный» объем газа вытеснен из пипетки в атмосферу, отбирают пробу газа для анализа. Для этого склянку *21* опускают ниже аспиратора *19*, одновременно переводя трехходовой кран в положение «б» После заполнения пипетки газом (при этом запирающая жидкость не должна опускаться до нижнего крана) закрывают ее верхний кран, склянку *21* поднимают выше аспиратора и таким образом создают в пипетке избыточное давление. Закрывают нижний кран пипетки и устанавливают трехходовой кран в положение «а», после чего резиновую трубку *18* снимают с пипетки.

После отбора проб склянку *21* устанавливают в гнездо аспиратора, аспиратор закрывают крышками и транспортируют в помещение, предназначенное для анализа. Пробы газа хранят в аспираторе при комнатной температуре. Во время хранения склянку *21* ставят выше аспиратора, а нижние краны пипеток открывают.

Сборку газоанализатора, приготовление реактивов, их заливку в поглотительные сосуды и проверку герметичности газоанализатора выполняют согласно ГОСТ 5439—76. Порядок расположения поглотительных сосудов показан на рис. 9.5. Кроме того, поскольку определение концентрации оксида углерода выполняют исключительно методом поглощения, электропечь и раствор хлористого натрия не нужны.

Заполнение прибора испытуемым газом производят согласно ГОСТ 5439—76.

Анализ проб

Определение концентрации оксида углерода начинают с поглощения газов основного характера. Затем выполняют все операции, предусмотренные ГОСТ 5439—76. При этом поглощение газов основного характера раствором серной кислоты проводят также в соответствии с ГОСТ 5439—76 для случая

поглощения кислых газов в растворе гидроксида калия.

5. Обработка результатов измерений. Расчет концентрации оксида углерода (C'_{CO} % по объему) проводят по формуле:

$$C'_{CO} = 100\frac{\Delta V}{V},$$

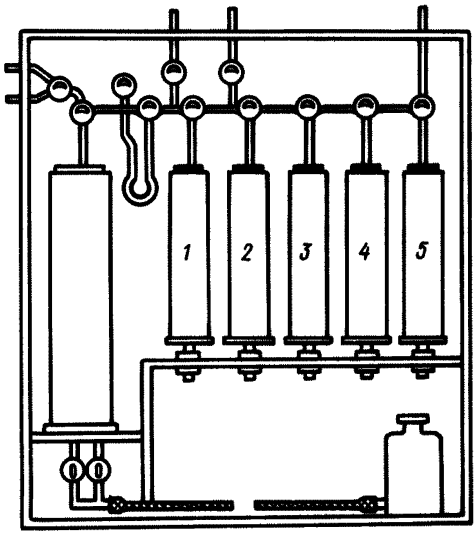


Рис. 9.5. Расположение поглотительных сосудов в газоанализаторе ГХЛ-1.

1 — для газов основного характера, *2* — для кислых газов, *3* — для непредельных углеводородов, *4* — для кислорода, *5* — для оксида углерода.

где ΔV — количество поглощенного оксида углерода, см^3; V — общее количество испытуемого газа, см^3.

Процентное содержание оксида углерода пересчитывают в мг/нм^3 (при нормальных условиях) по формуле

$$C_{CO} = C'_{CO} \cdot 1{,}165 \cdot 10^4,$$

где 1,165 — плотность оксида углерода (кг/м^3) при нормальных условиях.

6. Техника безопасности. Кроме общих требований техники безопасности при работе с кислотами и щелочами во время установки газоотборных устройств необходимо соблюдать отраслевые (заводские) правила и инструкции.

Во время промывки по ГОСТ 5439—76 резиновой трубки от аспиратора к газоанализатору перед набором газа для анализа промывочные порции газа недопустимо выбрасывать в помещение. Они должны быть выведены по резиновой трубке, надетой на отросток входного трехходового крана газоанализатора, в вытяжной шкаф или за пределы помещения на открытый воздух.

10. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА И МЕТАНА МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентраций оксида углерода и метана в диапазонах соответственно 0,2—600 и 0,1—600 мг/м^3.

2. Метод измерения. Метод основан на отделении метана и оксида углерода от воздуха на колонке с цеолитами, конверсии оксида углерода до метана на никелевом катализаторе и детектировании пламенно-ионизационным детектором.

Определению не мешают другие соединения, присутствующие в пробе.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

хроматограф с пламенно-ионизационным детектором;
линейка измерительная, ГОСТ 5161—72;
машина электрическая счетная любого типа;
секундомер, ГОСТ 5072—79Е;
печь муфельная ($t_{макс}$ = 1000 °С);
аспиратор Коро, ГОСТ 18954—73;
аспирационное устройство М-822;
реактор (рис. 10.1);
набор сит «Физприбор» или сита аналогичного типа;
эксикатор, ГОСТ 23932—79Е;
пипетки газовые емкостью 250—500 см^3, ГОСТ 1770—74;
шприцы цельностеклянные емкостью 100 см^3, ТУ 64-1-1279—75;
посуда лабораторная фарфоровая, ГОСТ 9147- 73;
стеклянный фильтрующий патрон размером 0,2×4 м;
сетка проволочная или стекловолокно;
цеолиты типа СаА;
нихромовая проволока марки Х20Н80 сечением 0,15—0,25 м, ГОСТ 12766—67;
аскарит, ТУ 6-09-3880—79;
натрий хлористый, ГОСТ 4233—77;
вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;
водород технический, ГОСТ 3022—80;
воздух, ГОСТ 11882-73;
аттестованные градуировочные смеси оксида углерода и метана с воздухом или азотом, выпускаемые Балашихинским кислородным заводом по ТУ 6-21-31—78 и ТУ 6-21-28—79, с содержанием оксида углерода от 4 до 600 мг/м^3, метана от 6 до 600 мг/м^3.

4. Подготовка и проведение измерений.

---

[1] Методику подготовили: Казанское пусконаладочное управление (ПНУ) треста «Оргнефтехимзаводы», Всесоюзный научно-исследовательский институт углеводородного сырья (ВНИИУС) (Ф. Г. Укчурин, Л. А. Монетина, В. В. Черезова, А. В. Чернов, Л. И. Медведева, Л. Я. Рувинский, Н. А. Диарова, Ф. Г. Хазиахметов, В. С. Моряков).

Отбор проб

Отбор проб осуществляют аспиратором Коро с помощью пробоотборного устройства из инертного материала (стекло, фарфор, нержавеющая сталь). Допускается отбор проб производить в резиновые камеры. Рекомендуемый срок хранения проб не более 5 ч.

Приготовление катализатора

Нихромовую проволоку диаметром 0,15—0,25 мм нарезают на кусочки 1—3 мм, прокаливают в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение 2 ч, после чего засыпают в реактор из нержавеющей стали, концы которого закрывают пробками из стекловолокна. Реактор монтируют в испаритель (рис. 10.1), собирают газовую схему (рис. 10.2), устанавливают параметры, согласно условиям анализа, и проводят процесс восстановления катализатора в течение 5—6 ч в токе газа-носителя водорода. Срок службы катализатора не менее 10 000 ч.

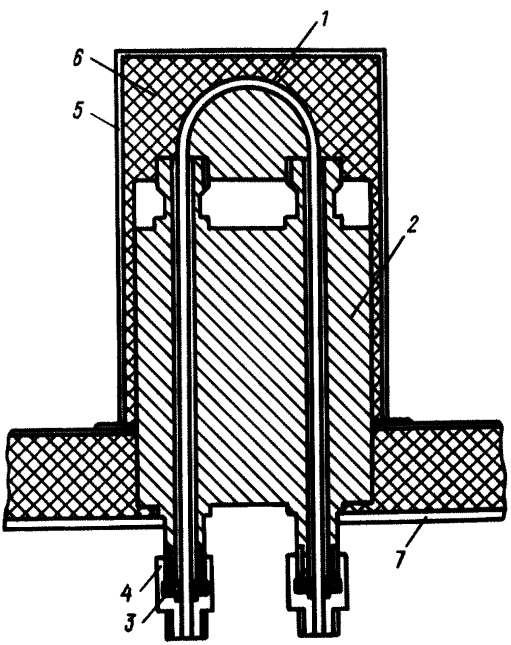


Рис. 10.1. Установка реактора в испарителе хроматографа.

1 — реактор, *2* — испаритель, *3* — букса, *4* — штуцер, *5* — кожух испарителя, *6* — шлаковата, *7* — крышка блока анализатора.

Приготовление сорбента

Цеолиты измельчают, отсеивают фракцию 0,25—0,50 мм, прокаливают в муфельной печи при 350 °С в течение 3—4 ч, затем охлаждают в эксикаторе.

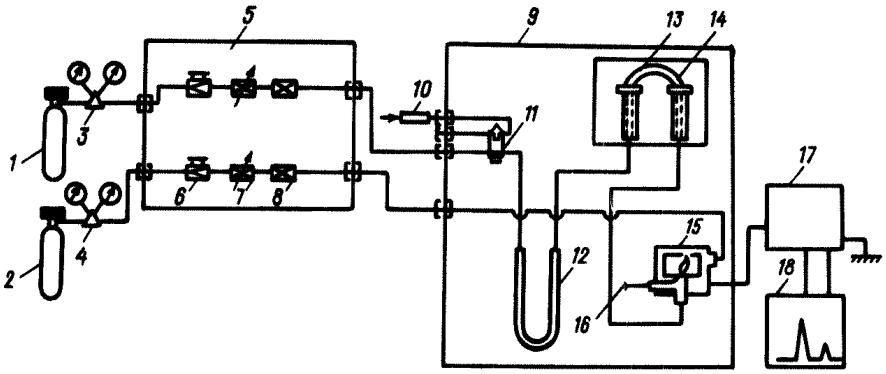


Рис. 10.2. Схема газовой обвязки хроматографа.

1 и *2* — баллоны с водородом и сжатым воздухом соответственно, *3* и *4* — редукторы, *5* — блок подготовки газов, *6* — регулятор давления, *7* — дроссель, *8* — фильтр, *9* — блок анализатора, *10* — патрон с аскаритом, *11* — кран-дозатор, *12* — хроматографическая колонка, *13* — испаритель, *14* — реактор, *15* — детектор, *16* — заглушка, *17* — усилитель, *18* — регистратор.

Подготовка хроматографической колонки

Подготовку колонки и заполнение сорбентом выполняют согласно инструкции по монтажу и эксплуатации хроматографа. Вследствие гигроскопичности цеолитов колонку следует заполнять быстро.

Подготовка хроматографа

Подключение хроматографа к сети, проверка на герметичность и вывод на режим выполняют согласно инструкции по монтажу и эксплуатации хроматографа.

Колонку, заполненную сорбентом, устанавливают в термостат хроматографа и активируют в токе газа-носителя при 80 °С в течение 3 ч, повышая температуру до 300 °С в течение 1 ч и выдерживая при этой температуре 3—4 ч.

Анализ проб

Пробы газа после отбора выдерживают при комнатной температуре не менее 30 мин. Ввод пробы в хроматограф осуществляют краном-дозатором через стеклянный патрон с аскаритом. В случае отбора проб в газовые пипетки вытеснение газа осуществляют насыщенным раствором хлористого натрия.

Условия проведения анализа:

длина колонки 3 м, диаметр 3 мм;

сорбент-цеолиты СаА, фракция 0,25—0,50 мм;

реактор: длина 0,3 м, диаметр 3 мм;

катализатор для конверсии оксида углерода — нихромовая проволока марки Х20Н80;

наполнитель фильтрующего патрона — аскарит;

температура термостата 80 °С;

температура реактора (испарителя) 325 °С;

расход газа-носителя (водорода) 40 $см^3$/мин;

расход воздуха 300 $см^3$/мин;

объем пробы 2 $см^3$;

скорость ленты потенциометра 240 мм/ч.

На рис. 10.3 приведена хроматограмма разделения метана и оксида углерода в воздухе.

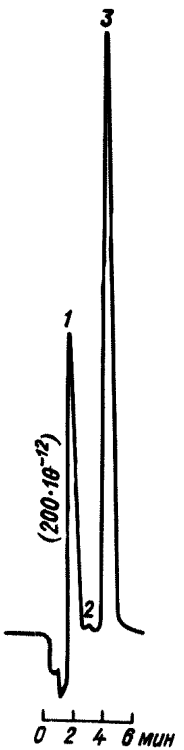


Рис. 10.3. Хроматограмма метана и оксида углерода в воздухе. *1* — воздух, *2* — метан, *3* — оксид углерода.

Градуировка хроматографа

Количественный расчет производят методом абсолютной градуировки. Для нахождения градуировочных коэффициентов необходимо хроматографировать 5 градуировочных смесей с различными концентрациями метана и окиси углерода, равномерно распределенными по диапазону измерений. Градуировочную смесь не менее 5 раз подают в хроматографическую колонку и на полученных хроматограммах определяют значения высот пиков. Данная операция повторяется для всех взятых смесей.

Полученные градуировочные данные записывают в таблицу.

Концентрация вещества на выходе, мг/м^3	Измеренное значение высоты, мм	Среднее значение высоты, мм	Приведенное значение высоты, мм
C_1	$h_{11}, h_{12}, \ldots, h_{1n}$	$\bar{h}_1$	$h_{\text{пр}1}$
C_2	$h_{21}, h_{22}, \ldots, h_{2n}$	$\bar{h}_2$	$h_{\text{пр}2}$
...	...	...	...
C_k	$h_{k1}, h_{k2}, \ldots, h_{kn}$	$\bar{h}_k$	$h_{\text{пр}k}$

Приведенное значение высоты ($h_{\text{пр}i}$) рассчитывают по формуле:

$$h_{\text{пр}i} = \bar{h}_i M,$$

где $\bar{h}$ — среднее значение высоты пика, мм; M — масштаб ослабления выходного сигнала.

Используя полученные данные, определяют градуировочный коэффициент a по формуле:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{k} C_i h_{\text{пр}i}}{\sum_{i=1}^{k} h_{\text{пр}i}^2}.$$

Для проверки правильности выполнения измерений ежедневно на вход прибора подают градуировочную смесь одной определенной концентрации C исходного компонента и измеряют высоту пика.

Полученное значение $h_т$ сравнивают с первоначальным значением $h_{\text{гр}}$, соответствующим концентрации на градуировочной характеристике хроматографа, и составляют отношение

$$A = \frac{|h_т - h_{\text{гр}}|}{h_{\text{гр}}}.$$

Если полученное значение A не превосходит значения 1,8 $\delta_{\text{гр}}$, результаты проведенных измерений признают достоверными.

Примечание. Значения относительных погрешностей ($\delta_{\text{гр}}$) приведены ниже.

5. Обработка результатов измерений. Концентрации оксида углерода и метана (C_i мг/м^3) вычисляют по формуле

$$C_i = a h_{\text{пр}i},$$

а относительную погрешность градуировки $\delta_{\text{гр}}$ — по формуле

$$\delta_{\text{гр}} = 2\sqrt{\frac{S^2 a}{a^2} + \frac{\delta_{\text{ас}}^2}{3}},$$

где S^2a — дисперсия оценки градуировочного коэффициента, a — градуировочный коэффициент, δ_{ac} — погрешность аттестации градуировочных смесей.

Для оксида углерода $\delta_{гр}$ составляет 7 %, для метана — 12 % при использовании градуировочных смесей с $\delta_{ac}=5$ и $\delta_{ac}=10$ % соответственно.

Нестабильность градуировочной характеристики $\delta_т$ определяется по формуле

$$\delta_т=\frac{\bar{h}_т-\bar{h}}{\bar{h}},$$

где $\bar{h}$ — среднее значение высоты пика из 10 измерений одной концентрации; $\bar{h}_т$ — среднее значение высоты пика из 10 измерений одной концентрации через время $т=24$ ч.

Для данной методики $\delta_т$ составляет не более 3 %.

Суммарная относительная погрешность хроматографического анализа в диапазоне концентраций 0,2—20,0 мг/м^3 для оксида углерода не более 20 %, для метана не более 25 %; в диапазоне концентраций 20—600 мг/м для оксида углерода не более 15 %, для метана не более 20 %.

6. Техника безопасности. Проведение измерения концентраций токсичных веществ в газовоздушных смесях проводится в соответствии с «Общей инструкцией по работе в химической лаборатории».

7. Требования к квалификации оператора. К проведению измерений допускаются лица, проработавшие в химической лаборатории не менее года, отвечающие квалификации лаборанта или инженера, имеющие опыт работы в области газовой хроматографии, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

11. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИБОРА «ГАЗОХРОМ-3101» [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентраций оксида углерода в диапазоне 11,8—34 950 мг/м^3 (0,001—3,0 %) в промышленных выбросах с применением малогабаритного хроматографа «Газохром-3101».

2. Метод измерения. Сущность метода заключается в хроматографическом разделении компонентов газовой смеси с последующим определением их на детекторе по тепловому эффекту реакции горения.

---

[1] Методику подготовили: Запорожский филиал НИИОГаза (Б. П. Беляков, Е. В. Еньков, А. А. Портнов), Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт по очистке технологических газов, сточных вод и использованию вторичных энергоресурсов предприятий черной металлургии (ВНИПИЧерметэнергоочистка) (В. И. Бородин, А. А. Степаненко), ВНИИОСуголь (А. М. Петрова, Л. А. Чебыкина, Л. М. Николаева, О. М. Заичкина, В. Г. Путилов, Н. Н. Чижов).

На точность результатов измерения влияют отсутствие герметичности в газовой схеме прибора, непостоянство расхода газа-носителя, непостоянство условий окружающей среды. Определению не мешают другие газы. В помещениях с отработанными газами питание прибора воздухом должно осуществляться только от баллона со сжатым воздухом или от воздушной магистрали с давлением воздуха не ниже 0,5 МПа.

3. Средства измерений:

газовый хроматограф «Газохром-3101», ТУ 25-05-1560—74;
потенциометр КСП-4-909, цена деления 1 мВ, ГОСТ 7164—71;
газ-носитель аргон, МРТУ 6-02-02 377—66;
калибровочное устройство Лб5.284.004 (в комплекте к прибору);
калибровочный газ, ТУ 6-2131—78;
медицинский шприц емкостью 5 $см^3$, ТУ 64-1-528—74;
газовые пипетки емкостью 250—500 $см^3$;
аспиратор, ГОСТ 18954—73;
запирающая жидкость для аспиратора, ГОСТ 5439—76;
шнур асбестовый, ГОСТ 1779—72;
стекловолокно.

4. Подготовка и проведение измерений. Хроматограф «Газохром-3101» устанавливается в закрытых помещениях с температурой воздуха 10—35 °С и относительной влажностью воздуха до 80 %, невзрывоопасных и непожароопасных. Подготовка хроматографа к работе осуществляется в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа Лб1.550.006.ТО.

Условия хроматографического анализа:

хроматографическая колонка из фторопласта 4Д (длина 2,5 м, внутренний диаметр 3,5 мм);
наполнитель колонки — активированный уголь АГ-3;
температура колонки и детектора (20±10) °С;
ток питания детектора (180±5) мА;
газы-носители аргон и воздух;
расход газов-носителей (80±2) $см^3$/мин;
объем пробы 1—5 $см^3$;
скорость диаграммной ленты 600 мм/ч.

Отбор проб

Порядок отбора и хранения проб газа приведен в разделе 9.

Построение калибровочной зависимости

Для количественного определения оксида углерода используется метод абсолютной калибровки по чистому оксиду углерода или аттестованным газовым смесям.

С помощью калибровочного устройства, входящего в комплект прибора, в хроматограф последовательно вводятся различные дозы калибровочного газа. Калибровочное устройство представляет собой поворотно-дисковое устройство с восемью различными микродозами (от 1,0 до 32 мкл) с фиксированным вращением дозирующего диска. Порядок введения калибровочного газа в хроматограф, точный объем микродоз и чертеж калибровочного устройства

приведены в инструкции по эксплуатации хроматографа «Газохром-3101» и в паспорте на калибровочное устройство.

Концентрация оксида углерода (C_x % по объему) в рабочей дозе рассчитывается по формуле:

$$C_x = \frac{V_{CO}}{V_{р\,д}} \cdot 100,$$

где V_{CO} — объем введенного калибровочным микродозатором чистого оксида углерода, см^3; $V_{р.д}$ — объем рабочей дозы, вводимой медицинским шприцем, см^3.

После этого строится калибровочная зависимость, где по оси абсцисс откладывается концентрация оксида углерода (%), а по оси ординат — высота пика (мм).

Анализ проб

Анализируемый газ вводится в хроматограф рабочим дозатором — медицинским шприцем. Предварительно в пипетке с отобранной пробой газа необходимо создать избыточное давление, подняв склянку с запирающей жидкостью выше аспиратора и открыв нижний кран пипетки. Затем открывают верхний кран пипетки, прокалывают иглой рабочего дозатора резиновую трубку, закрывающую пипетку сверху, и набирают газ немного больше положенного объема. Медленным движением поршня выталкивают избыток газа в атмосферу, а оставшийся газ вводят в хроматограф, прокалывая иглой резиновую мембрану на входе в колонку. Шприц при работе держат за верхнюю часть, находящуюся выше отмеряемого объема, во избежание изменения объема пробы за счет температуры. Перед вводом пробы в хроматограф шприц промывают анализируемым газом не менее трех раз.

В зависимости от содержания оксида углерода в выбросах необходимо изменять объем рабочей дозы, вводимой в хроматограф, и учитывать его при построении калибровочной зависимости.

5. Обработка результатов измерений. После проведения анализа исследуемого газа, содержащего оксид углерода в неизвестном количестве C_x, замеряется высота пика на хроматограмме с учетом масштаба шкалы и по калибровочной зависимости определяется количество оксида углерода в анализируемом газе.

При использовании калибровочного газа с содержанием оксида углерода меньше 100 % результат анализа, полученный при использовании калибровочной зависимости, должен быть умножен на коэффициент

$$K = \frac{C_a}{100},$$

где C_a — концентрация оксида углерода в калибровочном газе, %.

Результат измерений должен быть представлен в следующем виде: $\overline{C}_n \pm \delta$. Здесь $\overline{C}_n$ — среднее арифметическое значение из n-определений; δ — абсолютная погрешность измерения, характеризующая точность результата

$$\delta = \frac{tS}{\sqrt{n}},$$

где t — табличное значение коэффициента распределения Стьюдента при доверительной вероятности $p = 0{,}95$; n — число определений; S — среднее квадратичное отклонение по всему массиву n-определений;

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X - X_i)^2}{n - 1}}.$$

Здесь X_i — единичное определение.

Результаты, отличающиеся друг от друга более чем на $\pm\delta$, считают грубой ошибкой и исключают из рассмотрения. Значение δ надо рассчитывать для каждой серии параллельных определений. Относительная погрешность измерения ± 5 %.

Процентное содержание оксида углерода пересчитывают в мг/м^3 (при нормальных условиях) по формуле:

$$C_{CO} = \bar{C}_n \cdot 1{,}165 \cdot 10^4,$$

где 1,165 — плотность оксида углерода (кг/м^3) при нормальных условиях.

12. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИБОРОВ ГХ-4 И ГХ СО-5 [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для экспрессного определения концентрации оксида углерода в дымовых газах в диапазоне 6,25—62 500 мг/м^3.

Погрешность измерения не превышает 25 %.

2. Метод измерения. Действие приборов ГХ-4 и ГХ СО-5 основано на применении специфических «цветных» реакций, протекающих в индикаторных трубках между определяемым газом и реактивом, нанесенным на твердый носитель-силикагель. Длина появляющегося при этом окрашенного слоя является функцией и мерой концентрации определяемого газа и объема воздуха, использованного для анализа. Отсчет концентрации газа производится по шкале, имеющейся на футляре и на поверхности трубок.

Приборы могут использоваться при относительной влажности анализируемого газа до 100 % и температуре от 0 до 35 °С.

3. Средства измерений:

индикаторные трубки ТИСО-0,2 ТУ 12.43.20—76 и ТИСО-5 ТУ 12.43.65—80;
меховой аспиратор АМ-5, ТУ 12.24.3—74;
газозаборная трубка;
фильтровальный патрон;
насос с всасывающим и нагнетающим штуцерами;
полиэтиленовый мешок или резиновая камера.

---

[1] Методику подготовил ВНИИОСуголь (А. М. Петрова, Л. А. Чебыкина, Л. М. Николаева, О. М. Заичкина, В. Г. Путилов, Н. Н. Чижов).

4. Проведение измерений. Отбор газа из газохода осуществляется в полиэтиленовый мешок или резиновую камеру. Газ перед анализом выдерживается в емкости до нужной температуры (0—35 °С).

Индикаторную трубку ТИСО-0,2 газоопределителя ГХ-4 обламывают с обоих концов с помощью отверстия в подвеске аспиратора АМ-5 так, чтобы не нарушить положения фильтр-прокладки и слоя порошка, вставляют конец трубки со стрелкой в гнездо аспиратора, другой конец трубки присоединяют к полиэтиленовому мешку или резиновой камере с пробой и пропускают газ через трубку одним ходом аспиратора. Если после одного хода аспиратора окраска в трубке не появилась или не достигла одного деления, делают еще 9 сжатий аспиратора для пропускания пробы газа объемом 1000 мл.

Если после одного хода аспиратора индикаторная масса трубки ТИСО-0,2 полностью окрасилась, используют индикаторную трубку ТИСО-5 газоопределителя ГХ СО-5.

По длине окрашенной зоны трубки определяют концентрацию оксида углерода, совмещая шкалу трубки со шкалой на футляре, соответствующей объему протянутой пробы. Измерение производят не менее 3 раз. Показания снимают в объемных процентах (0,001 % = 12,5 мг/м^3).

5. Обработка результатов измерений. Рассчитывают среднее арифметическое значение из результатов анализа.

6. Требования к квалификации оператора. Все работы может производить оператор любой квалификации, ознакомленный с инструкциями по эксплуатации газоопределителей ГХ-4 и ГХ СО-5 и прошедший инструктаж по технике безопасности.

13. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРОВОДОРОДА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПО РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентрации сероводорода в диапазоне 5—50 мг/м^3 в вентиляционных выбросах вискозных производств.

Параметры анализируемой газовой смеси: температура 20—45 °С; давление 735—780 мм рт. ст.; относительная влажность окружающего воздуха и газовой смеси 30—80 %. В анализируемой смеси пыли не содержится.

Суммарная погрешность не превышает 20 %.

2. Метод измерения. Метод основан на образовании метиленового голубого в результате взаимодействия N, N′-диметил-п-фенилендиамина и хлорного железа с сульфидом кадмия, который получается при улавливании сероводорода в сорбционной трубке с пленкой водно-глицериновой суспензии гидроокиси кадмия. По интенсивности окраски раствора определяют количество сероводорода.

---

[1] Методику подготовили: НИИОГаз (Л. С. Василевская, Н. И. Могилко); ВНИИВпроект (Г. И. Шимко, З. В. Козелкина, Ю. Г. Миронов).

Сероуглерод, присутствующий в вентиляционном воздухе вискозных производств в концентрации до 5000 мг/м^3, влияния не оказывает. Диоксид серы при концентрациях более 10 мг/м^3 (и окислители) задерживают развитие окраски.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

весы ВЛА-200-М, класс 2, ГОСТ 24104—80Е;

меры массы, ГОСТ 7328—82Е;

электроаспиратор М-822, ЭА-1 или любое другое аспирационное устройство, ГОСТ 13478—75;

счетчик газовый барабанный, ГСБ-400;

шкаф сушильный, $T_{макс}=200$ °С;

фотоколориметр марки ФЭК-56М, ФЭК-Н-57, ФЭК-60, класс 1, ГОСТ 12083—78;

секундомер, класс 3, ГОСТ 5072—79Е;

баня водяная;

барометр-анероид, ГОСТ 23696—79;

термометр стеклянный, лабораторный, ГОСТ 215—73Е;

пипетки емкостью 1, 2, 5, 10 мл, класс 2, ГОСТ 20292—74;

стаканы НН-600, НВ-1000, ГОСТ 10394—72;

стакан СН-3, ГОСТ 7148—70;

цилиндры мерные емкостью 10, 25, 100, 1000 мл, ГОСТ 1770—74;

воронки стеклянные, тип 1а, ГОСТ 8613—78;

пробирки колориметрические с пришлифованными пробками (120×15 мм);

колбы конические емкостью 250 мл, ГОСТ 10394—72;

сорбционные трубки для отбора проб (рис. 13.1), ГОСТ 10394—72;

стеклянные гранулы диаметром 2—5 мм;

тиоацетамид, ч, ТУ 4000—75;

кадмий уксуснокислый, чда, ГОСТ 5824—79;

глицерин, чда, ГОСТ 6259—75;

натрий едкий, хч, ГОСТ 4328—77; раствор 5 моль/л;

натрий уксуснокислый, ч, ГОСТ 99—78;

железо хлорное, хч, ГОСТ 4147—74;

серная кислота, хч (плотность 1.83—1.84), ГОСТ 4204—77;

соляная кислота, хч, ГОСТ 3118—77, концентрированная и раствор 2 моль/л;

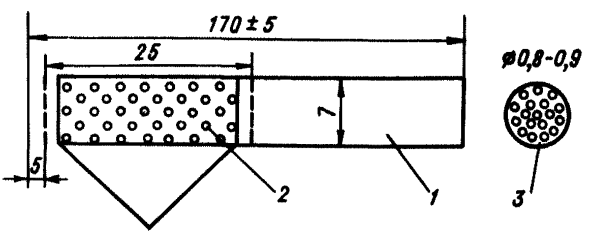


Рис. 13.1. Сорбционная трубка для отбора проб газовоздушной смеси.

1 — корпус, *2* — стеклянные гранулы диаметром 2—5 мм, *3* — перфорированные перегородки.

N, N′-диметил-п-фенилендиамингидрохлорид, чда, ТУ 6-09-1903—77;
вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

4. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Стандартный раствор сероводорода готовят из перекристаллизованного тиоацетамида (ТАА), который количественно гидролизуется до сульфида в присутствии гидроокиси кадмия.

Для приготовления стандартного раствора сероводорода концентрацией 50 мкг/мл растворяют 0,1103 г перекристаллизованного тиоацетамида в 1 л дистиллированной воды, свободной от ионов тяжелых металлов (ртути, свинца, меди, висмута). Раствор устойчив при комнатной температуре в течение 7 сут, при хранении в холодильнике — не менее 4 мес.

Для перекристаллизации тиоацетамида 5—7 г его растворяют в 30 мл горячей (90 °С) воды; горячий раствор фильтруют и затем охлаждают, поместив стаканчик в лед (лучше в смесь льда с хлоридом натрия). Бесцветные кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при температуре 60—70 °С в течение 2 ч. Хранят перекристаллизованный продукт ($t_{пл}$ = 114 °С) в хорошо закрытой склянке в холодильнике.

Раствор ацетата кадмия и глицерина готовят растворением 20 г ацетата кадмия и 20 мл глицерина в 100 мл воды.

Приготавливают 0,214 %-ный раствор N, N′-диметил-п-фенилендиамина в концентрированной соляной кислоте. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой в холодильнике; устойчив в течение 3 мес.

Для приготовления 4 %-ного раствора хлорного железа 14,5 мл насыщенного при 20 °С раствора хлорида железа (раствор над твердой фазой) помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят водой до метки. Сливают равные объемы полученного раствора хлорида железа и 2 М раствора соляной кислоты. Раствор устойчив в течение длительного времени.

Для приготовления составного реактива сливают 7 объемов раствора N, N′-диметил-п-фенилендиамина и 1 объем раствора хлорида железа. Раствор устойчив в течение 8—10 ч.

Подготовка сорбционных трубок

Новые трубки помещают в стакан, заливают 10—20 %-ным раствором соды и кипятят в течение 30 мин. Тщательно промывают трубки сначала водопроводной водой, затем дистиллированной и сушат при температуре 120—150 °С. После анализа трубки промывают водопроводной водой (не менее 100 мл), затем дистиллированной и вновь сушат для последующих анализов.

Слой стеклянных гранул (рис. 13.1) пропитывают раствором реактива следующим образом: в вертикально поставленную трубку входным отверстием вверх через перфорированную перегородку заливают с помощью пипетки сначала 0,2 мл 5 М раствора едкого натра, а затем 0,4 мл раствора ацетата кадмия и глицерина. Для обеспечения равномерного смачивания растворы с помощью груши, надетой на выходной конец трубки, перемещают по поверхности стеклянных гранул. Подготовленные к отбору проб трубки закрывают заглушками. Их можно хранить в герметично закрытой посуде в течение нескольких дней.

Отбор проб

В месте отбора в вентиляционных газоходах (воздуховодах) прорезают отверстие диаметром 20 мм и приваривают штуцер высотой 20—25 мм с навинчивающейся крышкой. Стеклянный пробоотборник одним концом через штуцер вставляется в исследуемый газоход; другой конец соединяют встык с сорбционной трубкой, расположенной вертикально входным отверстием вниз. При отборе проб сорбционная трубка должна быть защищена экраном из черной бумаги или фольги от попадания прямых солнечных лучей. Затем проверяют систему на герметичность, для чего закрывают резиновой пробкой вход (со стороны газохода) в установку, аспиратором создают небольшое избыточное давление в установке и мыльным раствором проверяют вероятные места неплотностей, особенно в местах соединений.

Исследуемую газовоздушную смесь пропускают с объемным расходом 9—12 $дм^3$/ч. По степени окрашивания слоя сорбента в процессе отбора пробы визуально определяют объем воздуха, необходимый для проведения анализов. Появление желтой окраски нижней части сорбента служит сигналом к прекращению отбора пробы. После отбора пробы трубку сразу помещают в пробирку с пробкой или в полиэтиленовый мешок. Срок хранения отобранных проб в закрытых заглушками трубках в темноте — 2 нед. Желательно хранить пробы в холодильнике. При отборе пробы газа регистрируется температура и давление перед измерителем расхода. В случае отбора пробы влажного газа (относительная влажность более 60 %) перед трубкой ставится склянка Дрекселя, заполненная плавленным хлористым кальцием (фракция 3—6 мм), или хлоркальциевые трубки U-образные.

Построение градуировочной зависимости

Для построения градуировочной зависимости готовят шкалу стандартных растворов согласно данным таблицы.

Растворы для построения градуировочной зависимости

Номер стандартного раствора	Стандартный раствор, содержащий 50 мгк/мл H_2S, мл	Раствор глицерина и ацетата кадмия для пропитки сорбционных трубок, мл	Дистиллированная вода, мл	Количество H_2S, мкг
1	0	0,4	9,0	0
2	0,1	0,4	8,9	5
3	0,2	0,4	8,8	10
4	0,4	0,4	8,6	20
5	0,6	0,4	8,4	30
6	0,8	0,4	8,2	40
7	1,0	0,4	8,0	50

Анализ проб

Внешние стенки сорбционной трубки протирают слегка увлажненной фильтровальной бумагой, затем сухой бумагой, и помещают пробирку входным отверстием вниз. Пробу смывают 9 мл воды с помощью пипетки, кончик кото-

рой касается внутреннего края стенки трубки и перемещается по окружности. Приливают 1 мл составного реактива. С помощью груши, надетой на противоположный конец трубки, перемешивают содержимое пробирки, несколько раз затягивая раствор из пробирки в трубку до возможно более высокого уровня и вытесняя раствор обратно в пробирку. Через 30 мин трубку вынимают из пробирки, вытеснив из нее остатки раствора. Содержимое пробирок встряхивают и фотометрируют в кюветах с толщиной слоя 0,5 см при $\lambda = 675$ нм. Раствором сравнения служит холостая проба, которая готовится одновременно и аналогично анализируемым пробам. Содержание сероводорода в анализируемой пробе определяют по градуировочной зависимости.

Затем во все пробирки добавляют по 0,1 мл 5 М раствора едкого натра, осторожно перемешивают содержимое и нагревают 5 мин на кипящей водяной бане. Пробирки охлаждают под струей водопроводной воды, затем в течение 10 мин в ледяной воде, добавляют по 1,0 мл составного реактива и определяют значение оптической плотности.

5. Обработка результатов измерений. Концентрацию сероводорода в анализируемом газе (C мг/м^3) рассчитывают по формуле (для анализа берется вся проба):

$$C = \frac{m}{V_0},$$

где m — количество сероводорода, найденное по градуировочной зависимости в анализируемом объеме, мкг; V_0 — объем отобранного на анализ газа при нормальных условиях (0 °С, 760 мм рт. ст.), дм^3; V_0 — рассчитывают по формуле:

$$V_0 = V_г \frac{273\ (P \pm \Delta P)}{760\ (273 + t)},$$

где $V_г$ — объем пропущенного через сорбционную трубку газа при условиях отбора, дм^3; P — атмосферное давление во время отбора, мм рт. ст.; ΔP — избыточное давление (разрежение) у счетчика или водяного аспиратора, замеренное при отборе из газохода, мм рт. ст.; t — температура газа в момент отбора пробы перед измерителем расхода, °С.

6. Техника безопасности. К отбору проб допускаются лаборанты, прошедшие специальный инструктаж. К проведению анализа допускаются лица, обученные для работы в химической лаборатории и имеющие допуск к самостоятельной работе. Обязательным является ознакомление со следующими инструкциями: «Общие правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории», «Правила безопасности в лаборатории», «Правила пожарной безопасности на предприятиях вискозного производства в химической промышленности», «Меры безопасности при отборе проб», «Оказание помощи при несчастных случаях».

Требования техники безопасности должны выполняться согласно инструкции «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях».

7. Требования к квалификации оператора. К работе могут привлекаться лаборанты, допускаемые по общим правилам к работе с сероводородом, имеющие опыт работы по анализу газов не менее 2 лет и прошедшие инструктаж по технике безопасности работ в химической лаборатории.

14. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРОВОДОРОДА ИОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентрации сероводорода в дымовых газах предприятий газовой промышленности, а также в вентиляционных выбросах вискозных производств. Параметры анализируемого газа: температура 20—45 °С, относительная влажность 30—80 %, содержание сероводорода 50—25 000 мг/м^3; в анализируемом газе пыли не содержится.

Суммарная погрешность методики во всем интервале концентраций не превышает 20 %.

2. Метод измерения. В основе метода лежит ГОСТ 17556—81. Метод заключается в поглощении сероводорода раствором подкисленного хлористого кадмия (для устранения мешающего влияния меркаптанов) и последующем иодометрическом определении образовавшегося сульфида кадмия в поглотительном растворе. Поглотительный раствор для улавливания сероводорода из вентвыбросов вискозных производств готовится слабощелочным (pH 8). Присутствие сероуглерода (до 5000 мг/м^3) мешающего влияния не оказывает.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

склянки поглотительные с распылителями на капиллярной трубке, емкостью 100 мл, ГОСТ 10378—73;

колбы конические емкостью 250 мл, ГОСТ 10394—72;

бюретки емкостью 25 мл, ГОСТ 20292—74;

посуда мерная лабораторная стеклянная, ГОСТ 1770—74;

цилиндры мерные, емкостью 10, 25, 100, 1000 мл;

колба мерная, емкостью 1000 мл;

пипетки мерные, емкостью 10, 20 мл;

секундомер, ГОСТ 5072—79;

весы ВЛА-200-М, класс 2, ГОСТ 24104—80Е;

меры массы, ГОСТ 7328—82Е;

барометр-анероид, ГОСТ 23696—79;

термометр стеклянный лабораторный, шкала 0—50 °С, цена деления 0,5 °С, ГОСТ 215—73Е;

счетчик газовый барабанный типа ГСБ-400;

электроаспиратор типа М-822, ЭА-1 или аспиратор водяной, ГОСТ 13478—75;

кадмий хлористый, ГОСТ 4330—76, 10 %-ный водный раствор;

кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77, растворы 0,1 моль/л и 1:1;

кадмий уксуснокислый, ГОСТ 5824—79, 3 %-ный раствор;

натрия гидроокись, хч, ГОСТ 4328—77, раствор 0,1 моль/л;

иод, стандарт-титр (фиксанал), растворы 0,1 и 0,01 моль/л, ТУ 6-09-2540—72;

натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), стандарт-титр (фиксанал), ТУ 6-09-2540—72, растворы 0,05 и 0,01 моль/л;

крахмал растворимый, ГОСТ 10163—76, 0,5 %-ный раствор свежеприготовленный;

---

[1] Методику подготовили: НИИОГаз (Л. С. Василевская, Н. И. Могилко); ВНИИВпроект (Г. И. Шимко, З. В. Козелкина, Ю. Г. Миронов); ВолгоУралНИИПИГаз (Ф. Р. Исмагилов, А. Г. Шуэр).

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

4. Подготовка и проведение измерений.

Отбор проб

Пробу газа отбирают из газохода с помощью газозаборной трубки, длиной не менее 1/6 диаметра трубопровода, через штуцер, установленный на горизонтальном участке, выбранном с учетом безопасности работ и удобства пробоотбора. Пробоотборные линии должны быть изготовлены из коррозионно-стойкого материала. Применяют стальные, алюминиевые или стеклянные трубки, которые присоединяют одним концом встык к поглотительным склянкам. Место отбора проб в зимних условиях должно быть утепленным. Перед отбором пробы пробоотборные линии должны быть продуты испытуемым газом через тройник, установленный перед входом в поглотительные склянки.

Для улавливания сероводорода из выбросов газовой промышленности в две поглотительные склянки заливают поглотительные растворы: по 50 мл 10 %-ного раствора хлористого кадмия и по 15 мл раствора концентрацией 0,1 моль/л соляной кислоты. Для улавливания сероводорода из вентиляционных выбросов вискозных производств в поглотительные склянки заливают по 50 мл раствора, полученного смешением 3 %-ного раствора ацетата кадмия и раствора едкого натра концентрацией 0,1 моль/л в соотношении объемов 14:1.

Склянки соединяют последовательно встык резиновыми или полиэтиленовыми муфтами; входную трубку первой склянки подсоединяют встык к источнику испытуемого газа, а выходную трубку второй соединяют с газовым счетчиком, если давление в исследуемой системе превышает 1500 мм рт. ст. Если же давление меньше 1500 мм рт. ст., к газовому счетчику подсоединяют электроаспиратор или пользуются в качестве побудителя расхода водяным аспиратором. Проверяют герметичность собранной схемы.

Исследуемая проба газа аспирируется с объемным расходом не более 20 $дм^3$/ч так, чтобы поглотительный раствор во второй склянке оставался прозрачным. Для газов вискозного производства необходимо отобрать на анализ 5—10 $дм^3$; для газовой промышленности 0,1—0,2 $дм^3$ при средней концентрации сероводорода 25 000 $мг/м^3$ (ГОСТ 17556—81). Во время отбора проб регистрируют температуру и давление и определяют объем пропущенного газа газовым счетчиком или по объему вытекшей из аспиратора воды при использовании водяного аспиратора.

После окончания пропускания газа поглотительные склянки отсоединяют от пробоотборной линии, счетчика и аспиратора, закрывают заглушками и переносят в лабораторию. Срок хранения пробы не более 5 ч.

Анализ проб

Содержимое первой поглотительной склянки переносят в коническую колбу, тщательно обмывают стенки склянки дистиллированной водой, сливая ее в ту же колбу. В колбу пипеткой приливают 10 мл раствора иода и, убедившись в избытке иода по бурой окраске раствора, помещают колбу в теплое место на 5 мин, добавляют 10 мл HCl (1:1) и титруют избыток иода раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски раствора, приливают 1 мл раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски.

Вторая поглотительная склянка является контрольной. При обнаружении

в ней сероводорода опыт следует повторить. Аналогично производят титрование поглотительного раствора без пропускания газа.

5. Обработка результатов измерений. Концентрацию сероводорода (C мг/м^3) вычисляют по формуле

$$C=\frac{(V_1-V_2)\,a\cdot 17\cdot 1000}{V_0},$$

где V_0 — объем пробы газа, приведенный к нормальным условиям (0 °С и 760 мм рт. ст.), дм^3; V_1 — объем раствора 0,1 или 0,01 моль/л тиосульфата натрия, израсходованный на титрование поглотительного раствора без пропускания газа, мл; V_2 — объем раствора 0,1 или 0,01 моль/л тиосульфата натрия, израсходованный на титрование поглотительного раствора после пропускания исследуемого газа, мл; a — молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/л; 17 — молярная масса эквивалента сероводорода, г/моль.

Объем газа при нормальных условиях (V_0 дм^3) рассчитывают по формуле

$$V_0=\frac{273V_г\,(P\pm\Delta P)}{760\,(273+t)},$$

где $V_г$ — объем пропущенного через поглотитель газа при условиях отбора, дм^3; P — атмосферное давление, мм рт. ст.; ΔP — избыточное давление (разрежение) у счетчика или водяного аспиратора, замеренное при отборе из газохода, мм рт. ст.; t — температура газа перед измерителем расхода в момент отбора пробы, °С.

6. Техника безопасности. К отбору проб допускаются операторы технологических установок и пробоотборщики, прошедшие специальный инструктаж. Проведение анализов выполняется лицами, обученными правилам работы в химической лаборатории, имеющими допуск к самостоятельной работе. Обязательным является ознакомление со следующими инструкциями: «Общие правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории», «Правила пожарной безопасности на предприятиях газовой (или химической) промышленности», «Правила пользования спецодеждой и предохранительными приспособлениями», «Оказание помощи при несчастных случаях».

7. Требования к квалификации оператора. К работе могут привлекаться лаборанты, допускаемые по общим правилам к работе с сероводородом, имеющие опыт работы по анализу газов не менее 2 лет и прошедшие инструктаж по технике безопасности работ в химической лаборатории.

Лаборант должен выполнить не менее 3 анализов по определению содержания сероводорода в смесях с известными концентрациями и получить результат, отличающийся от заданного значения концентрации сероводорода в смеси, с погрешностью не более чем 20 %, а также случайную составляющую погрешность не более ± 8 %.

15. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕРКАПТАНОВ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентрации меркаптанов в диапазоне 0,5—50000 мг/м^3 в выбросах промышленных газов с температурой 10—80 °С, относительной влажностью 30—80 %. При наличии в исследуемых выбросах частиц пыли последние улавливаются с помощью обычных фильтрующих материалов, помещаемых непосредственно перед поглотительными приборами.

Суммарная погрешность методики не превышает 17 %.

2. Метод измерения. Метод основан на поглощении меркаптанов из газовых выбросов щелочным поглотительным раствором и последующем потенциометрическом титровании образовавшегося меркаптид-иона раствором азотнокислого аммиаката серебра:

$$RSH + OH^- \longrightarrow RS^- + H_2O, \quad (1)$$

$$RS^- + Ag^+ \longrightarrow AgSR\downarrow. \quad (2)$$

Титрование производят с применением сульфидсеребряного электрода в качестве индикаторного электрода и хлорсеребряного — в качестве электрода сравнения.

Присутствие в исследуемом газе сероводорода не мешает определению концентрации меркаптанов, так как сульфид- и меркаптид-ионы легко определяются раздельно при совместном присутствии, когда их концентрация в растворе различается не более чем на порядок. Если концентрация одного иона на несколько порядков выше концентрации другого, то ее уменьшают, например, осаждением в виде труднорастворимой соли или избирательным поглощением газа до концентрации, соизмеримой с концентрацией другого иона.

Другие серосодержащие газы (сероуглерод, сероокись углерода, диоксид серы) и серная кислота не мешают определению. Однако в присутствии сернистого ангидрида и серной кислоты необходимо следить за щелочностью поглотительного раствора; конечная концентрация гидроокиси натрия должна быть не менее 2 моль/л (8 %), так как дальнейшее уменьшение щелочности приведет к уменьшению степени поглощения меркаптанов. Элементарная сера, попадая в щелочной раствор, реагирует с меркаптид-ионами:

$$S^0 + RS^- \longrightarrow RSS^- \quad (3)$$

с образованием соответствующего органического полисульфида, который титруется раздельно с меркаптид- и сульфид-ионами. Поэтому количество меркаптополисульфида необходимо учитывать при расчете содержания меркаптанов в газах.

---

[1] Методику подготовили: НИИОГаз (Л. С. Василевская, Н. И. Могилко); Украинский заочный политехнический институт (УЗПИ) (В. А. Кремер, А. М. Боровских).

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

весы ВЛА-200-М, класс 2, ГОСТ 24104—80Е;

меры массы, ГОСТ 7328—82Е;

электроаспиратор М-822, ТУ 42-862—64 или другое аспирационное устройство, ГОСТ 13478—75;

счетчик газовый барабанный типа ГСБ-400, ГОСТ 6463—53;

секундомер, ГОСТ 5072—79Е;

барометр-анероид, ГОСТ 23696—79;

термометр стеклянный лабораторный, шкала 50 °С, цена деления 1 °С, ГОСТ 215—73Е;

вакуумметр жидкостный U-образный, ГОСТ 2405—80;

иономер или pH-метр, ГОСТ 16454—79;

мешалка магнитная типа ММ ЗМ, ТУ 25-11-834—73 (или аналогичная);

электрод индикаторный сульфидсеребряный ЭСС-01, ТУ 25-05-1742—75 или ГОСТ 17323—71;

электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный, ГОСТ 17792—72;

газозаборная трубка стеклянная, ГОСТ 23932—79Е, d-8 мм, L-500 мм;

поглотители Рыхтера, емкостью 30 мл, ГОСТ 17784—72;

колбы конические емкостью 100 и 250 мл, ГОСТ 10394—73;

цилиндры мерные с носиком емкостью 50 и 250 мл, ГОСТ 1770—74;

колбы мерные с пришлифованной пробкой, емкостью 50, 100, 200, 250, 500 и 1000 мл, ГОСТ 1770—74;

бюретки емкостью 25 мл, ГОСТ 20292—74;

микробюретки емкостью 2 и 5 мл, ГОСТ 1770—74;

пипетки мерные, емкостью 1, 2, 5 и 10 мл, ГОСТ 1770—74;

стаканы лабораторные емкостью 50 и 1000 мл, ГОСТ 10394—72;

стекла часовые диаметром 70—80 мм;

воронки стеклянные емкостью 50, 100 и 250 мл, ГОСТ 8613—75;

трубка стеклянная U-образная, $d=4$ мм, $l=40$ мм, ГОСТ 23932—79Е;

серебро азотнокислое, чда, ГОСТ 1277—75, растворы 0,02 и 0,002 моль/л;

аммиак водный, ГОСТ 3760—79, 25 %-ный раствор;

калий иодистый, стандарт-титр (фиксанал), ТУ 6-09-2540—72, раствор 0,1 моль/л;

калий хлористый, ГОСТ 4234—77, хч или чда, насыщенный раствор;

натрия гидрат окиси, ГОСТ 4328—77, 5 моль/л, 20 %-ный раствор;

кислота соляная, стандарт-титр (фиксанал), ТУ 6-09-2540—72, раствор 0,5 моль/л;

метиловый оранжевый, 0,1 %-ный водный раствор, ТУ 6-09-4530—77;

фенолфталеин, ГОСТ 5850—72, 0,1 %-ный раствор в этиловом спирте;

калий азотнокислый, хч, ГОСТ 4144—79, насыщенный раствор;

агар Чапека, ТУ 6-09-10-295—74, 2 %-ный раствор;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;

бумага фильтровальная, ГОСТ 12026—76;

этиловый спирт, ГОСТ 18300—72;

этилмеркаптан, ТУ 6-09-13-311—74, ч, 0,1 и 0,01 моль/л раствор в растворе едкого натра 5 моль/л.

4. Подготовка и проведение измерений. Собирают установку потенциометрического титрования, состоящую из потенциометра, стакана для титро-

вания, магнитной мешалки, двух микробюреток, двух электродов и электролитического мостика, заполненного 2 %-ным раствором агара в насыщенном растворе азотнокислого калия.

Потенциометр готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Подготовка электродов

Электрод сравнения (хлорсеребряный) готовят в соответствии с прилагаемым к нему паспортом.

Каждые 7—10 сут электрод заполняют свежим насыщенным раствором хлористого калия.

Индикаторный электрод (сульфидсеребряный ЭСС-01) вымачивают при комнатной температуре в течение 1 ч в растворе меркаптида натрия 0,01 моль/л, приготовленном на основе раствора едкого натрия концентрацией 5 моль/л. Для калибровки электрода используют потенциометрическую установку.

В стакан емкостью 50 мл наливают 20 мл раствора этилмеркаптана концентрацией 0,01 моль/л в растворе едкого натра концентрацией 5 моль/л и помещают сульфидсеребряный электрод. Хлорсеребряный электрод помещают в насыщенный раствор хлористого калия. Соединяют систему электролитическим мостиком. После погружения электродов в раствор включают мешалку и через 5 мин записывают установившееся значение потенциала. Затем измеряют потенциал сульфидсеребряного электрода в растворе меркаптана 0,1 моль/л. Если при изменении концентрации меркаптид-иона на порядок (0,01 и 0,1 моль/л) разница потенциалов ΔE составляет 80—100 мВ, данный электрод может быть использован для потенциометрического титрования. Если ΔE меньше, электрод необходимо регенерировать по методике, приведенной в приложении. Аналогично проверяется чувствительность электрода по отношению к сульфид-иону (в растворах сульфида натрия). Электрод ЭСС-01 проверяют не реже одного раза в месяц.

После каждого определения электроды (сравнения и индикаторный) тщательно промывают дистиллированной водой и вытирают фильтровальной бумагой. В промежутках между определениями электроды хранят в дистиллированной воде.

Приготовление растворов

Раствор едкого натра концентрацией 5 моль/л готовят растворением навески 210 г, взвешенной с точностью до 0,1 г на технических весах, в фарфоровом стакане с 700—800 мл дистиллированной воды. После растворения навески охлажденный раствор переносят в мерную колбу емкостью 1000 мл и доводят объем раствора водой до метки. Концентрацию раствора щелочи с учетом карбоната натрия устанавливают титриметрически, применяя в качестве титранта раствор соляной кислоты 0,5 моль/л, а в качестве индикаторов — фенолфталеин и метилоранж. Концентрацию раствора щелочи проверяют не реже одного раза в неделю.

Исходный раствор аммиакатов азотнокислого серебра концентрацией 0,1 моль/л готовят растворением 17 г азотнокислого серебра, взвешенного

с погрешностью ±0,1 г на технических весах, в мерной колбе емкостью 1000 мл. Навеску переносят в колбу, растворяют соль, добавляют 250 мл 25 %-ного водного раствора аммиака и доводят объем раствора водой до метки. Рабочие растворы аммиакатов азотнокислого серебра концентрацией 0,02 и 0,002 моль/л готовят последовательным разбавлением исходного раствора дистиллированной водой. Исходный и рабочий растворы хранят в склянках из темного стекла.

Концентрацию рабочих растворов устанавливают один раз в месяц потенциометрическим титрованием по стандартным растворам иодистого калия. В стакан для титрования помещают 5 мл свежеприготовленного стандартного раствора иодистого калия, 5 мл дистиллированной воды, опускают в раствор сульфидсеребряный электрод и с помощью электролитического мостика соединяют систему с хлорсеребряным электродом. Включают мешалку, через 2 мин записывают начальное значение потенциала и титруют раствором аммиаката азотнокислого серебра из микробюретки. Сначала титруют такими порциями, чтобы потенциал электрода изменялся на 20—30 мВ, а в области скачка потенциала — порциями 0,05—0,03 мл, записывая после каждой добавки новый установившийся потенциал. По достижении скачка потенциала продолжают добавлять титрант до тех пор, пока изменение потенциала не станет относительно постоянным. Интегральная кривая титрования представлена на рис. 15.1. Точку эквивалентности определяют графически построением дифференциальной кривой титрования. Титрование повторяют не менее 3 раз, и для вычисления берут среднее арифметическое не менее трех результатов, различающихся не более чем на 0,02 мл.

Исходный стандартный раствор иодистого калия концентрацией 0,1 моль/л готовят из стандарт-титра, растворяя его дистиллированной водой в мерной колбе емкостью 1000 мл. Рабочие стандартные растворы концентрацией 0,02 и 0,002 моль/л готовят последовательным разбавлением свежеприготовленного исходного раствора дистиллированной водой непосредственно перед определением.

Чтобы приготовить раствор для электролитического мостика 0,5 г агара сухого помещают в стакан емкостью 50 мл, добавляют 25 мл насыщенного раствора азотнокислого калия и медленно нагревают до кипения. Горячий раствор пипеткой с помощью груши заливают в U-образную трубку; раствор охлаждается и застывает.

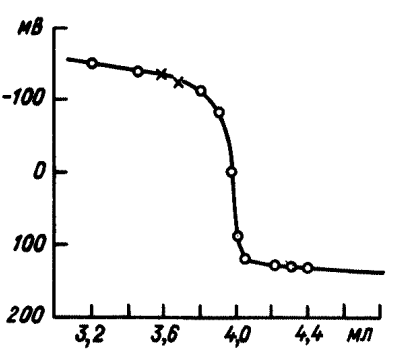


Рис. 15.1. Кривая потенциометрического титрования 5 мл раствора иодистого калия 0,02 моль/л раствором аммиаката азотнокислого серебра 0,02 моль/л.

Для приготовления растворов этилмеркаптана необходимо сначала реактив марки ч перегнать (под тягой!) на водяной бане ($t_{кип}$ = 37 °С). Для приготовления раствора этилмеркаптана концентрацией 0,1 моль/л 0,36 мл перегнанного реактива отмеряют пипеткой, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят объем раствора в колбе до метки раствором щелочи 5 моль/л (плотность этилмеркаптана при 20 °С составляет 0,839 г/см^3). Раствор этилмеркаптана концентрацией 0,01 моль/л готовят последовательным разбавлением раствором щелочи исходного раствора концентрацией 5 моль/л.

Отбор проб

Исследуемую пробу газа отбирают с помощью газозаборной трубки через штуцер, установленный на горизонтальном участке воздуховода, выбранном с учетом безопасности работ и удобства пробоотбора. Другой конец газозаборной трубки, изготовленной из коррозионно-стойкого материала (сталь марки Х18Н10Т, фторопласт или стекло), встык присоединяют к трем последовательно соединенным поглотителям Рыхтера, содержащим по 10 мл раствора щелочи концентрацией 5 моль/л. Поглотительные склянки соединяют встык резиновыми или полиэтиленовыми муфтами; выходную трубку третьей склянки Рыхтера соединяют с газовым счетчиком (ГСБ-400), если давление в исследуемой системе превышает 101,3 кПа. Если же давление меньше или равно атмосферному, к газовому счетчику подсоединяют электроаспиратор. Отбор проб можно вести также с помощью водяного аспиратора.

Проверяют на герметичность собранной схемы. Для этого плотно закрывают с помощью винтового зажима вход в установку и открывают зажим на резиновой трубке, соединяющей систему с аспиратором. Если система герметична, уровень жидкости в водяном аспираторе или в ротаметре электроаспиратора остается неизменным. Если герметичность нарушена, с помощью мыльного раствора устанавливают места неплотностей и устраняют их.

Исследуемую пробу газа аспирируют с объемным расходом 0,3—0,4 дм^3/мин в течение 10—30 мин. Отбирают 3—12 дм^3 газа в зависимости от содержания в исследуемых выбросах сернистых соединений. Во время отбора проб регистрируют температуру, атмосферное давление и давление (или разрежение) в газоходе. Объем пропущенного газа измеряют газовым счетчиком или с помощью ротаметров, встроенных в электроаспиратор, или по объему вытекшей воды при использовании водяного аспиратора. После окончания пропускания газа поглотители отсоединяют от пробоотборной линии, счетчика и аспиратора, закрывают заглушками и переносят для анализа. Срок хранения проб 6—10 ч.

Анализ поглотительного раствора

Сливают растворы из трех поглотителей. Отбирают аликвоту поглотительного раствора 1—10 мл, помещают ее в стакан для потенциометрического титрования и добавляют раствор едкого натра 5 моль/л до объема титруемого раствора 15 мл. В стакан помещают индикаторный электрод, электролитическим мостиком соединяют его с хлорсеребряным, включают мешалку и через 2 мин измеряют начальное значение потенциала.

Если начальный потенциал сульфидсеребряного электрода устанавли-

вается в пределах —450... —200 мВ, в поглотительном растворе присутствуют только меркаптид-ионы. Их содержание определяют титрованием анализируемой пробы, как при определении концентрации рабочих растворов. Кривая титрования *1* представлена на рис. 15.2. Скачок потенциала, соответствующий меркаптид-иону, наблюдается в интервале —380...60 мВ. Потенциал точки эквивалентности находится в интервале —200... —170 мВ. Значение исходного потенциала менее —200 мВ при максимальном объеме аликвоты поглотительного раствора 30 мл следует принять за отсутствие меркаптановой серы в пробе.

Если начальный потенциал электрода устанавливается в интервале —600... —800 мВ, это свидетельствует о присутствии в растворе сульфид-ионов. Чем ниже потенциал (т. е. чем больше абсолютное значение), тем больше концентрация. Если исходный потенциал составляет —760... —820 мВ, сульфиды осаждают раствором азотнокислого аммиаката серебра 0,02 моль/л, прибавляя титрант порциями из микробюретки до потенциала —710... —720 мВ, а затем меняют титрант на более разбавленный. Первый скачок потенциала на кривой титрования (кривая *3*, рис. 15.2) в области — 700...—400 мВ соответствует осаждению сульфидов; второй — меркаптидов. Потенциал точки эквивалентности сульфидов при их осаждении в присутствии меркаптанов смещается по отношению к потенциалу при отсутствии (кривая *2*, рис. 15.2) и находится в интервале —520... —560 мВ, а для метилмеркаптида остается прежним: —200... —170 мВ.

Если начальный потенциал электрода устанавливается в интервале —600... —500 мВ, это указывает на небольшую концентрацию сульфидов, присутствующих в растворе. Для получения четко выраженного скачка потенциалов следует увеличить аликвоту анализируемого раствора. Для титрования сразу используют раствор титранта концентрацией 0,02 моль/л. Если начальный потенциал электрода меньше потенциала точки эквивалентности сульфидов —340... —320 мВ (кривая *2*, рис. 15.2), аналитически определяемое количество сульфид-ионов в растворе отсутствует.

Если в газовых выбросах присутствует элементарная сера, то, попадая в щелочной раствор, она может вступать в реакцию с меркаптид-ионами, об-

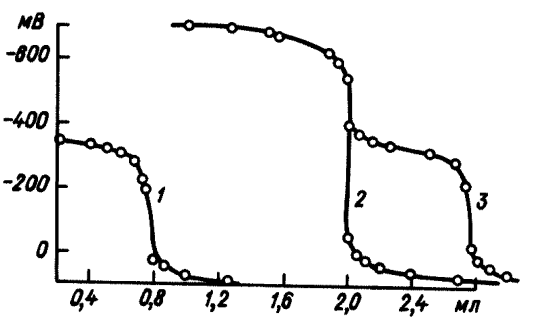


Рис. 15.2. Кривые потенциометрического титрования раствора меркаптида натрия $8 \cdot 10^{-6}$ моль/л (*1*), раствора сульфида натрия $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л и их смеси $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (*3*) раствором аммиаката азотнокислого серебра

разуя органополисульфид, который осаждается после осаждения сульфидов. В этом случае на кривой титрования появляется третий скачок потенциала в области —600...—400 мВ (рис. 15.3). Потенциал точки эквивалентности для сероводорода обнаруживается при этом в области —670...—660 мВ; для органополисульфида — в области —520...—500 мВ; для метилмеркаптана — в области —200...—140 мВ.

Примечание. Для повышения точности и экспрессности потенциометрического титрования рекомендуется проводить его с помощью титровальной установки Т-108 (Т-106) или с помощью блока автоматического титрования БАТ-15.

5. Обработка результатов измерений. Концентрацию меркаптанов (C мг/м^3) в газовых выбросах вычисляют по формуле:

$$C = \frac{48aV_aV_1}{VW_0'} \cdot 1000, \qquad (1)$$

где V — общий объем поглотительного раствора, мл; V_a — аликвота поглотительного раствора, отобранная для анализа, мл; a — молярная концентрация эквивалентного раствора аммиаката азотнокислого серебра (a=0,002 моль/л); V_1 — объем раствора аммиаката азотнокислого серебра концентрацией 0,002 моль/л, израсходованного на титрование меркаптанов, мл; 48 — молярная масса эквивалентного метилмеркаптана, г/моль; W_0' — объем пробы газа при нормальных условиях (0 °С и 760 мм рт. ст.), дм^3.

При титровании меркаптанов в присутствии сульфидов (см. рис. 15.2) объем титранта, израсходованного на осаждение меркаптид-ионов V_3, определяется как разность между объемом, пошедшим на титрование смеси ионов V_2, и объемом, затраченным на осаждение сульфидов V_1.

При титровании щелочных проб, содержащих сульфид-, меркаптид- и органополисульфид-ионы (рис. 15.3), объем титранта, соответствующий содержанию меркаптидов, суммируется как объем, пошедший на осаждение меркаптидов $V_4 = V_3 - V_2$, и объем раствора, затраченный на осаждение образовавшегося органосульфида $V_5 = V_2 - V_1$; V_1, V_2 и V_3 — соответственно объемы титранта, пошедшего на титрование сульфидов (V_1), сульфидов и органополисульфидов (V_2), сульфидов и органополисульфидов и меркаптидов (V_3).

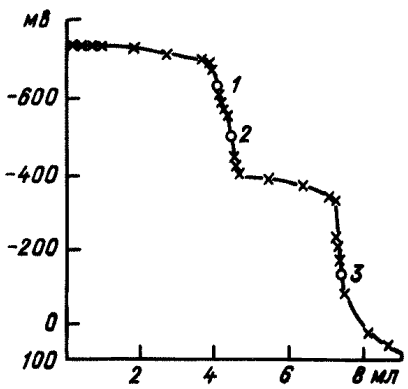


Рис. 15.3. Кривая потенциометрического титрования поглотительного раствора аммиакатом азотнокислого серебра.

Объем газа, приведенный к нормальным условиям (W_0 дм^3), вычисляют по формуле [1]:

$$W_0 = \frac{273 W_г (P \pm \Delta P)}{760 (273 + t)}, \qquad (2)$$

где $W_г$ — объем пропущенного через поглотители газа при условиях отбора, дм^3; P — атмосферное давление, мм рт. ст.; ΔP — избыточное давление (разрежение) у счетчика или водяного аспиратора, мм рт. ст.; t — температура газа при отборе перед ротаметром, °С.

Концентрацию рабочих растворов аммиакатов азотнокислого серебра (H_1, H_2 моль/л), устанавливаемую потенциометрическим титрованием стандартных растворов иодистого калия, вычисляют по формуле

$$H_1 = \frac{5H}{V_1}, \qquad H_2 = \frac{5H}{V_1}, \qquad (3)$$

где 5 — аликвота раствора иодистого калия, взятая для титрования, мл; H — молярная концентрация раствора иодистого калия, моль/л; V_1 — объем раствора аммиаката азотнокислого серебра, израсходованный на титрование иодистого калия, мл.

Концентрацию (моль/л) щелочного поглотительного раствора с учетом карбоната натрия вычисляют по формуле:

$$H' = \frac{(2V'_1 - V'_2) \cdot 0{,}5}{V_a}, \qquad (4)$$

где V'_1 — объем соляной кислоты, пошедший на титрование щелочного раствора с фенолфталеином, мл; V'_2 — объем соляной кислоты, пошедший на титрование щелочного раствора с метилоранжем, мл; V'_a — объем аликвоты щелочного раствора, взятый на анализ, мл; 0,5 — молярная концентрация эквивалентного раствора соляной кислоты, моль/л.

6. Техника безопасности. К отбору проб допускаются операторы технологических установок и пробоотборщики, прошедшие специальный инструктаж. Проведение анализов выполняется лицами, обученными правилам работы в химической лаборатории, имеющими допуск к самостоятельной работе. Обязательным является ознакомление со следующими инструкциями: «Общие правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории», «Правила пожарной безопасности на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности», «Правила пользования спецодеждой и предохранительными приспособлениями».

---

[1] При отборе газовых проб с высоким содержанием углекислоты (30—50 %) объем газа, приведенный к нормальным условиям, вычисляют по формуле (5) (см. приложение).

7. Требования к квалификации оператора. К работе могут привлекаться лаборанты, допускаемые по общим правилам к работе с меркаптанами и имеющие опыт работы по анализу газов не менее 2 лет, прошедшие инструктаж по технике безопасности работ в химической лаборатории.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Способ регенерации сульфидсеребряного электрода ЭСС-01. Сульфидсеребряные электроды, у которых нарушена поверхностная пленка и невелика величина ΔE, регенерируют следующим образом. Пленка сульфида серебра легко растворяется в концентрированной азотной кислоте. Новую поверхностную пленку сульфида серебра получают электролитически.

В стакан емкостью 50 мл помещают 20 мл раствора сульфида натрия концентрацией 0,02—0,04 моль/л и опускают медную проволочку, присоединенную другим концом к отрицательному полюсу элемента 373 (анод). К положительному полюсу присоединяют регенерируемый электрод (катод). В другой стакан емкостью 50 мл наливают концентрированную азотную кислоту, в третий — дистиллированную воду.

В стакан с кислотой опускают на 30—40 с электрод, вынимают его и опускают в стакан с дистиллированной водой. Черная пленка сульфида серебра должна раствориться. Если она не растворилась, эту операцию повторяют несколько раз. Небольшие кусочки рыхлого осадка сульфида серебра снимают с поверхности электрода легким прикосновением фильтровальной бумаги. Когда поверхность электрода будет абсолютно чистой (матовая серая поверхность), его опускают на 5—10 с в концентрированную азотную кислоту, а затем хорошо споласкивают дистиллированной водой.

Для нанесения новой поверхностной пленки сульфида серебра электрод опускают в раствор сульфида натрия. Он начинает покрываться черной пленкой сульфида серебра. Через 1—2 мин электрод вынимают, ополаскивают в стакане дистиллированной водой и проверяют равномерность и плотность нанесенной пленки сульфида серебра (легко прикасаются к электроду фильтровальной бумагой). Если нанесенная пленка рыхлая, то на фильтровальной бумаге остаются черные кусочки сульфида серебра. В этом случае с электрода необходимо снять пленку сульфида серебра описанным выше способом. Затем повторить процесс нанесения пленки, уменьшив концентрацию раствора сульфида натрия или время контакта электрода с раствором (0,5—1 мин). Нормально нанесенная пленка сульфида серебра должна оставлять легкий след на фильтровальной бумаге и равномерно покрывать поверхность электрода.

Расчет объема отобранных газов

При отборе газовых проб с высоким содержанием углекислоты (30—50 по объему) объем пробы газа, приведенный к нормальным условиям, вычисляют по формуле

$$W'_0 = W_к + W_0, \qquad (5)$$

где W_0 — объем газа, вычисленный по формуле (2); $W_к$ — объем кислых

газов, поглощенных щелочным поглотительным раствором, дм^3, который вычисляется по формуле

$$W_к = \frac{22{,}4G}{2} = \frac{22{,}4\Delta H' V_0}{2 \cdot 1000}. \quad (6)$$

Здесь G — количество щелочи, прореагировавшей с кислыми газами, моль; $\Delta H'$ — разница в концентрациях поглотительного раствора до и после поглощения порции газов, моль/л; V_0 — объем поглотительного раствора после поглощения порции газов, мл.

16. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТРИОКСИДА СЕРЫ И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения содержания паров и аэрозолей триоксида серы (в пересчете на серную кислоту) и серной кислоты в газовых выбросах производств в диапазоне 1—300 мг/м^3.

2. Метод измерения. Метод основан на поглощении паров и аэрозолей триоксида серы и серной кислоты раствором едкого натра, нанесенного на твердый инертный носитель, в присутствии формалина и последующем турбидиметрическом определении сульфат-иона по оптической плотности суспензии образующегося сульфата бария. Мешающее действие диоксида серы устраняется добавлением в поглотительный раствор формалина. Оксиды азота и углерода не мешают определению.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

фотоколориметр ФЭК-56М или аналогичный, ГОСТ 12083—78;

весы ВЛА-200 или ВЛР-200, ГОСТ 24104—80Е;

меры массы, ГОСТ 7328—82Е;

секундомер, ГОСТ 5072—79Е;

термометр, цена деления 0,1 °С, ГОСТ 215—73Е;

барометр-анероид, ГОСТ 23696—79;

ртутный манометр, цена деления 1 мм;

аспиратор электрический М-822, ЭА-1 или другой, ГОСТ 13478—75;

колбы мерные емкостью 25, 50, 100, 1000 мл, тип 1, класс 2, ГОСТ 1770—74;

пипетки мерные емкостью 1, 2, 5, 10, 15, 20 мл, ГОСТ 20297—74;

кассета стеклянная с твердой насадкой из фторопластовой стружки сечением 0,1×0,1 мм;

колба Бунзена емкостью 0,5 л;

барий хлористый, хч, ГОСТ 4108—72;

кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77, концентрированная и 10 %-ный раствор;

---

[1] Методику подготовил Научно-исследовательский институт удобрений и инсектофунгицидов им. Я. В. Самойлова (НИУИФ) (П. М. Зайцев, А. Н. Бужин).

спирт этиловый ректификованный технический, ГОСТ 18300—72;
ацетон, ч, ГОСТ 2603—79;
фенолфталеин (индикатор), ГОСТ 5850—72, 1 %-ный спиртовой раствор;
вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;
гидрат окиси натрия, хч, ГОСТ 4328—77, раствор 0,2 моль/л;
формалин (33 %-ный раствор формальдегида), ГОСТ 1625—75;
серная кислота, фиксанал, ТУ 6-09-2540—72;
соляная кислота, фиксанал, ТУ 6-09-2540—72, раствор 0,1 моль/л;
этиленгликоль, чда, ГОСТ 10164—75;
пробоотборник (рис. 16.1).

Пробоотборник представляет собой трубку *1* из нержавеющей стали с резьбой на обоих концах. Внутри пробоотборника помещается изготовленная из стекла сменная цилиндрическая кассета, содержащая жидкий поглотитель на инертном носителе. В качестве инертного носителя применяют фторопластовую стружку сечением 0,1×0,1 мм.

В конструкции пробоотборника предусмотрены две завинчивающиеся жесткие заглушки *3*, имеющие отверстия для подачи и выхода анализируемого газа через внутреннюю часть кассеты. К концам заглушек приварены металлические трубки, с помощью которых к пробоотборнику присоединяют вакуумированную колбу (длинная трубка), и короткую трубку, на которую надевают загнутую фторопластовую трубку. На длинную металлическую трубку надевают резиновую пробку для предотвращения подсоса во время отбора пробы газа.

Заглушка пробоотборника имеет кольцевые прокладки *2* из мягкого материала (резина и др.) для создания плотного контакта между заглушкой и кассетой пробоотборника.

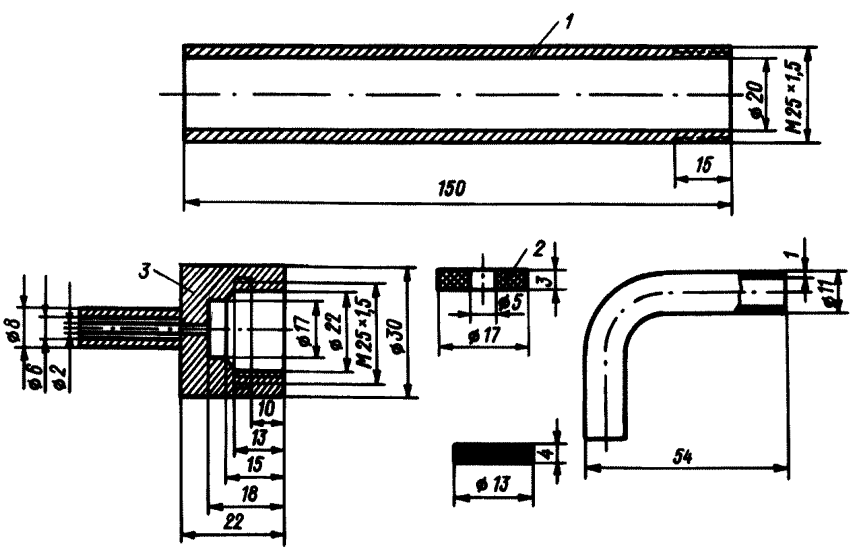


Рис. 16.1. Пробоотборник.

4. Подготовка и проведение измерений.

Подготовка кассеты

Изготовляют несколько резиновых (резина вакуумная) прокладок с отверстием в центре диаметром 3—4 мм. Диаметр резиновой прокладки на 2—2,5 мм больше внутреннего диаметра кассеты. Толщина резиновой прокладки 4—6 мм. Прокладки предотвращают выпадение фторопластовой насадки и выливание поглотительного раствора.

Кассету подготавливают к измерению, для чего вставляют в нее подготовленную резиновую пробку (см. рис. 16.2). Кассета заполняется фторопластовой стружкой сечением 0,1×0,1 мм и фиксируется второй резиновой прокладкой. Нижнюю часть подготовленной таким образом кассеты плотно вставляют в резиновую пробку колбы Бунзена, включают водоструйный насос и затем вносят в кассету через отверстие в резиновой прокладке 0,5 мл поглотительного раствора и пропускают воздух до тех пор, пока раствор не займет одну четверть кассеты. После этого водоструйный насос выключают, а кассету извлекают из колбы Бунзена и закрывают с обеих сторон резиновыми пробками. Кассета готова для отбора пробы газа. Заполненную кассету хранят и переносят в вертикальном положении, вверху должна быть входная часть кассеты.

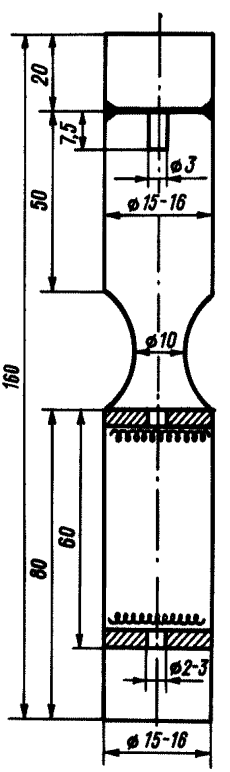


Рис. 16.2. Поглотительная кассета.

Приготовление растворов

Поглотительный раствор готовят в день проведения анализа следующим образом: в мерную колбу емкостью 100 мл вносят цилиндром 50 мл раствора NaOH концентрацией 0,2 моль/л, 25 мл формалина, доводят водой до метки и перемешивают.

Стандартный раствор, содержащий 4,905 мг серной кислоты в 1 мл, или раствор H_2SO_4 концентрацией 0,05 моль/л готовят растворением содержимого одного фиксанала серной кислоты в мерной колбе емкостью 1 л. Водой доводят до метки и тщательно перемешивают.

Стандартный раствор, содержащий 0,4905 мг H_2SO_4 в 1 мл (раствор А), готовят разбавлением водой в 10 раз раствора 0,05 моль/л, приготовленного из фиксанала.

Стандартный раствор, содержащий 0,245 мг серной кислоты в 1 мл (раствор Б), готовят следующим образом: 50 мл раствора А пипеткой вносят в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют воды до метки и перемешивают. Раствор Б готовят в день проведения анализа.

20 %-ный раствор хлористого бария готовят по ГОСТ 4517—75.

Осадительный раствор готовят следующим образом: в мерную колбу емкостью 1 л пипеткой вносят 250 мл этиленгликоля, 100 мл 10 %-ного раствора HCl, 100 мл 20 %-ного раствора $BaCl_2$ и перемешивают, после чего вносят 375 мл ацетона, отмеренных цилиндром; раствор тщательно перемешивают и доводят водой до метки. Затем раствор необходимо еще несколько раз тщательно перемешать. Ацетон можно заменить этиловым спиртом по ГОСТ 18300—72.

В 6 мерных колб емкостью 50 мл помещают 0,5 мл поглотительного раствора, туда же вносят стандартный раствор серной кислоты — раствор Б—0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7 и 1 мл, что соответствует 0,0245; 0,490; 0,735; 0,122; 0,152 и 0,245 мг серной кислоты, затем вносят 40 мл осадительного раствора, водой доводят до метки и тщательно перемешивают в течение 1 мин. Параллельно готовят раствор сравнения, для чего в мерную колбу емкостью 50 мл вносят 0,5 мл поглотительного раствора, 40 мл осадительного раствора и водой доводят до метки.

Приготовленные растворы через каждые 10 мин перемешивают. Через 40 мин замеряют оптическую плотность растворов относительно раствора сравнения при длине волны 480—490 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

Построение калибровочной зависимости

По полученным данным строят калибровочную зависимость, откладывая на оси абсцисс оптическую плотность, а на оси ординат — соответствующее ей количество серной кислоты в миллиграммах. Калибровочная зависимость является линейной.

Отбор проб

Для анализа необходимо отобрать от 1 до 30 л анализируемого газа, что соответствует концентрации от 300 до 1 мг/м^3. Поэтому рекомендуется

два способа отбора пробы газа: способ 1 с помощью вакуумированных колб и способ 2 с помощью электрического аспиратора или другого побудителя расхода газа. При отборе малого объема газа способ 2 менее точен, чем способ 1.

Способ 1. Определение емкости вакуумированной колбы необходимо проводить гравиметрическим методом по воде с погрешностью ± 1 мл по ГОСТ 8100—73. В качестве вакуумированной колбы следует использовать толстостенную колбу емкостью не более 2 л или бутыль из-под шампанского. Пробку с вакуумным краном плотно вставляют в колбу (бутылку) и проверяют герметичность. Для этого подсоединяют колбу с краном к вакуумной системе и создают разрежение 640—680 мм рт. ст. Вакуумный насос выключают и следят за показаниями манометра. Если показания не меняются в течение 2—3 мин, то колба с краном герметичны. Если изменяются, то необходимо притереть кран и уплотнить пробку.

Предварительно необходимо убедиться в герметичности самой системы замера вакуума. Для этого отверстие шланга, через которое проводят вакуумирование колбы, плотно закрывают стеклянной палочкой и создают в системе разрежение 640—680 мм рт. ст. Отключают вакуумный насос и следят за показаниями манометра в течение 3—5 мин. Если они не меняются, то вакуумная система герметична, если наблюдаются изменения, то необходимо уплотнить места соединения резинового шланга со стеклянными трубками и после этого снова проверить герметичность системы.

Для соединения пробоотборника и вакуумированной колбы во время отбора пробы газа целесообразно применять вакуумный шланг.

При подсоединении колбы к системе замера разрежения давление в колбе увеличивается, так как подсоединяемая часть измерительной системы имеет давление, равное атмосферному. Для определения поправки ΔP проводят следующий эксперимент.

Колбу откачивают до разрежения 400—500 мм рт. ст. (P_i). Закрывают вакуумный кран колбы и отсоединяют колбу от измерительной системы. При этом давление в измерительной системе становится равным атмосферному. Снова подсоединяют колбу к измерительной системе, открывают кран и замеряют разрежение P_{i+1}. Затем закрывают кран колбы, отсоединяют колбу от измерительной системы. Указанные операции повторяют до тех пор, пока разрежение в колбе не станет 15—20 мм рт. ст. Такую серию замеров разрежения необходимо провести по 3—4 раза для каждой колбы. По полученным данным подсчитывают $\Delta P = P_i - P_{i+1}$ и строят зависимость ΔP_i от P_i, откладывая на оси ординат ΔP_i, а на оси абсцисс соответствующее значение P_i. Калибровочная зависимость линейная.

Наливают в колбу 20 мл H_2O для исключения влияния паров воды на отобранный объем пробы газа, плотно закрывают ее пробкой с вакуумным краном, вакуумируют колбу до разрежения 640—700 мм рт. ст (853—960 гПа) и проверяют ее герметичность. Для этого закрывают вакуумный кран, колбу отсоединяют от вакуумной системы, переворачивают ее вверх дном и следят за появлением пузырьков газа в жидкой фазе колбы. Если пузырьки газа отсутствуют, то колба герметична, если присутствуют, то пробку с краном необходимо уплотнить и затем замерить разрежение в колбе с последующей проверкой герметичности.

Перед отбором пробы газа кассету с твердым носителем заполняют жидким поглотителем. Для этого в горловину колбы Бунзена вставляют резиновую пробку с кассетой. Подключают водоструйный насос и пипеткой вносят в кассету 0,5 мл поглотительного раствора. Когда поглотительный раствор в кассете поднимется на 1,5—2 см, отключают водоструйный насос. Кассета закрывается с двух сторон резиновыми пробками. Заполненные кассеты хранятся и транспортируются только в вертикальном положении, причем входная часть кассеты направлена вверх.

У пробоотборной точки быстро вынимают пробку из кассеты, вставляют ее в пробоотборник и плотно завинчивают заглушками. Перед отбором пробы конец трубки крана вакуумированной колбы с помощью резинового вакуумного шланга соединяют с длинным концом металлической трубки заглушки пробоотборника. На короткий конец второй заглушки одевают загнутую тефлоновую трубку, помещают пробоотборник в газоход, при этом носик загнутой трубки направляют вдоль газового потока. Загнутая тефлоновая трубка предварительно плотно заполняется фторопластовой стружкой $0{,}1 \times 0{,}1$ мм на длину 5—10 см. Это необходимо для предотвращения попадания твердых частиц в поглотительную кассету. Затем открывают вакуумный кран и отбирают пробу газа в течение 2—3 мин, после чего закрывают кран, вынимают пробоотборник из газохода, отвинчивают заглушку, извлекают кассету из пробоотборника и закрывают ее плотно с обеих сторон теми же резиновыми пробками. Кассету помещают в полиэтиленовый мешочек. Колбу выдерживают в лаборатории в течение 30 мин и замеряют разрежение ($P_{кон}$). По значению $P_{кон}$ и калибровочной зависимости находят поправку на разрежение газа в колбе ΔP.

Расчет объема пробы сухого газа при нормальных условиях (V_0 л) производится по формуле:

$$V_0 = \frac{273\ (P_{нач} - P_{кон} - \Delta P)\ (V_к - 0{,}02)}{760\ (273 + t)},$$

где $P_{нач}$, $P_{кон}$ — разрежение в колбе соответственно до и после отбора пробы газа, мм рт. ст.; $V_к$ — емкость колбы, л; t — температура в лаборатории, °С; ΔP — поправка на разрежение в колбе при ее подключении к системе измерения, мм рт. ст.; 0,02 — объем дистиллированной воды в вакуумированной колбе, л.

Способ 2. Подготовка к отбору проб осуществляется так же, как при способе 1. Схема отбора представлена на рис. 16.3.

Для отбора пробы газа включают аспирационное устройство. Отбор производят с расходом 0,5—2 л/мин. После отбора пробы отключают аспирационное устройство, вынимают пробоотборник из газохода, отвинчивают заглушку и извлекают кассету из пробоотборника, закрывают ее плотно с обеих сторон теми же резиновыми пробками. При отборе пробы с помощью метода внутренней фильтрации допускается использование пробоотборника при температуре газов до 150 °С. При более высокой температуре необходимо предварительно охладить газ, применяя метод внешней фильтрации.

Расчет отобранного объема V_0 пробы сухого газа при нормальных условиях производится по формуле:

$$V_0 = \frac{273\ (P \pm \Delta P)\ V_{\text{проп}}}{760\ (273 + t)},$$

где $P_{\text{атм}}$ — атмосферное давление, мм рт. ст.; ΔP — избыточное давление (разрежение) перед аспиратором, мм рт. ст.; $V_{\text{проп}}$ - объем пропущенного через кассету газа, определяемый следующим образом:

$$V_{\text{проп}} = \omega T$$

(здесь ω — расход газа, л/мин; T — время отбора, с); t — температура газа, поступающего в аспирационное устройство, °С.

Подготовка и анализ проб

В лаборатории кассету промывают (рис. 16.4). Для этого в стакан *1* емкостью 50 мл наливают пипеткой 20 мл дистиллированной воды. Кассету помещают в стакан. К входной части кассеты присоединяют с помощью резинового шланга *3* стеклянную емкость *4*. К емкости подсоединяют резиновую грушу *5* и с ее помощью прокачивают воду через кассету 5 раз. Затем кассету переворачивают и прокачивают еще 5 раз. Из стакана 10 мл полученного раствора переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, вносят туда же 40 мл осадительного раствора, тщательно перемешивают в течение 1 мин Параллельно готовят раствор сравнения, как описано при построении калибровочной зависимости. Затем проводят все операции по подготовке раствора для фотометрирования. По значению оптической плотности определяют содержание серной кислоты в фотометрируемом растворе.

Для последующего отбора пробы газа кассету вставляют в колбу Бунзена, включают водоструйный насос, пропускают через кассету 250—300 мл дистиллированной воды. После промывания кассеты дистиллированной водой в кассету вносят 25—30 мл этилового спирта (при этом водоструйный насос включен) и прокачивают воздух в течение 10—15 мин. После этого кассета готова для нанесения раствора жидкого поглотителя.

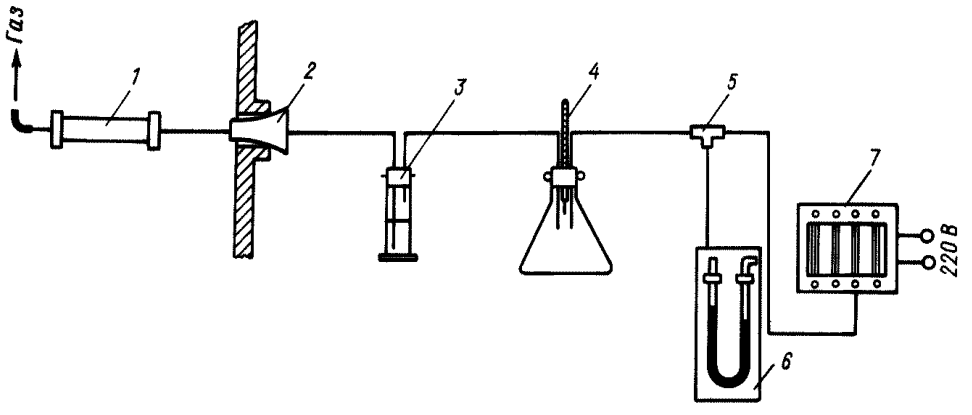


Рис. 16.3. Установка для отбора проб с помощью электроаспиратора. *1* — пробоотборник, *2* — пробка, *3* — склянка Дрекселя, *4* — термометр, *5* — тройник, *6* — ртутный манометр, *7* — аспиратор.

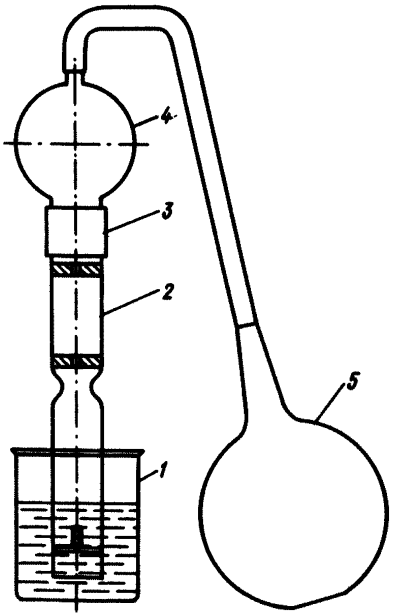


Рис. 16.4. Установка для промывки поглотительных кассет.

5. **Обработка результатов измерений.** Концентрацию триоксида серы в пересчете на серную кислоту и серной кислоты в анализируемом газе (C мг/м^3) рассчитывают по формуле:

$$C=\frac{mV}{V_1V_0}\cdot 1000,$$

где m — количество серной кислоты, найденное по калибровочной зависимости, мг; V_1 — аликвота анализируемого раствора, взятая для определения, мл; V — объем анализируемого раствора (V=20,5 мл); V_0 — объем газовой пробы, приведенный к нормальным условиям (0 °С, 760 мм рт. ст.), л.

Погрешность измерения массовой концентрации триоксида серы и серной кислоты в газовых выбросах в диапазоне 1,0—300 мг/нм^3 составляет 20 %.

6. **Техника безопасности.** Для безопасности ведения анализа необходимо иметь толстостенные сосуды, помещенные в защитный кожух. Ртутный манометр должен иметь поддон и каплесборник для предотвращения попадания капель ртути в рабочее помещение. Вакуумный насос и другие электрические приборы, применяемые при анализе, должны быть заземлены.

При приготовлении растворов и их анализе необходимо выполнение требования правил работы в химических лабораториях, а также правил работы со стеклом.

7. **Требования к квалификации оператора.** Выполнение анализа проводит лаборант 2-го или более высокого разряда.

17. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АММИАКА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА ПРИ ОТБОРЕ ПРОБ В ПИПЕТКИ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентрации аммиака в промышленных выбросах в диапазоне 2—2000 мг/м^3. Погрешность не превышает 10 % при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерения. Метод основан на измерении оптической плотности окрашенных растворов, образующихся при взаимодействии аммиака с реактивом Несслера по реакции

$$2K_2[HgI_n] + 3KOH + NH_nOH \longrightarrow [OHgNH_2]\,I + 7KI + 3H_2O.$$

Оптическая плотность окрашенных растворов измеряется на фотоэлектроколориметре.

3. Средства измерений, реактивы:

фотоэлектроколориметр ФЭК-56М или аналогичный, ГОСТ 12073—78;
колбы 2-1000-2, 2-25-2, ГОСТ 1770—74;
пипетки, 1-10-2, 1-2-2, ГОСТ 1770—74;
серная кислота, чда, ГОСТ 4204—77;
реактив Несслера, чда, ТУ 6-09-2089—77;
вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;
микрокомпрессор МК-Л, ТУ 401-02-142—72;
цилиндр мерный 25 мл, ГОСТ 1770—74;
термометр ртутный стеклянный лабораторный, ГОСТ 215—73Е;
весы лабораторные, ГОСТ 24104—80Е;
мыльно-пенный измеритель расхода газа (рис. 17.1);
поглотители с фильтрами Шотта (рис. 17.2);
коллектор пробоотборных пипеток с кранами (рис. 17.3);
секундомер механический, ГОСТ 5072—79.

4. Подготовка и проведение измерений.

Построение градуировочной зависимости

Для приготовления раствора А 3,147 г хлорида аммония растворяют в воде в мерной колбе емкостью 1 л и доводят объем до метки; 1 мл раствора содержит 1 мг аммиака.

Для приготовления раствора Б отбирают пипеткой 10 мл раствора А и вносят в мерную колбу емкостью 1 л; доводят водой до метки; 1 мл раствора Б содержит 0,01 мг аммиака. Раствор Б готовят в день колориметрирования. В 5 мерных колб емкостью по 25 мл вносят 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мл раствора Б. Прибавляют воду так, чтобы до метки не хватало 2—5 мл, затем добавляют 1 мл реактива Несслера, доводят водой до метки и перемешивают. Через 10 мин

---

[1] Методика подготовлена Государственным ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательским и проектным институтом азотной промышленности и продуктов органического синтеза (Ю. Н. Головистиков, З. П. Тимохина, Г. С. Бескова).

замеряют оптические плотности растворов в кювете 50 мм, на светофильтре № 4 (λ=450 нм). Раствором сравнения служит дистиллированная вода. По результатам измерений строят градуировочную зависимость оптической плотности растворов (ось ординат) от количества аммиака (мг) в пробе (ось абсцисс).

Отбор проб

Микрокомпрессор модернизируют: во всасывающем отверстии нарезается резьба М5 и вворачивается штуцер длиной 25 мм. Микрокомпрессор настраивают на расход около 30 л/ч. Расход определяют с помощью мыльно-пенного измерителя (рис. 17.1) и секундомера. Микрокомпрессор присоединяют к выходу из коллектора пипеток со стороны пипетки самого большого объема. Краны пипеток ставятся в положение продувки пипеток. Включается микрокомпрессор, и пипетки продуваются анализируемым газом в течение 5 мин. После отбора пробы краны пипеток поворачивают на 90° и отсекают мерные объемы. После доставки пробы в лабораторию в течение 20—30 с производится продувка обводных линий микрокомпрессором для удаления остатков пробы.

Анализ проб

В две поглотительные склянки с фильтром Шотта (рис. 17.2) заливают по 10 мл 0,01 н. раствора серной кислоты и по 1 мл реактива Несслера. Поглотители между собой и коллектором пипеток (рис. 17.3) соединяют встык отрезками каучукового шланга. На выход второго по ходу газа поглотителя присоединяют микрокомпрессор и включают его. Поворачивают на 90° кран самой малой по объему пипетки, переводя тем самым пробу в поглотители. Наблюдают появление желтой окраски поглотительного раствора. Если через 5 мин после включения микрокомпрессора окраска не появилась, включают следующую пипетку. Если и на этот раз не появляется окраска, включают

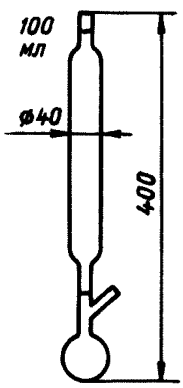


Рис. 17.1. Мыльно-пенный измеритель.

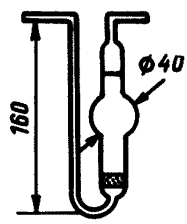


Рис. 17.2. Поглотительная склянка.

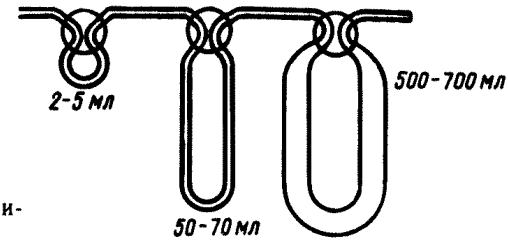


Рис. 17.3. Коллектор пипеток.

последнюю пипетку. Через 15 мин после включения пипетки самого большого объема выключают микрокомпрессор, содержимое поглотителей переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят водой до метки. Замеряют оптическую плотность раствора при длине волны 450 нм.

5. Обработка результатов измерений. Концентрацию аммиака (C мг/м^3) рассчитывают по формуле:

$$C=\frac{m}{V_0}\cdot 1000,$$

где m — количество аммиака в пробе (мг), соответствующее измеренной оптической плотности раствора; V_0 — объем газовой пробы, приведенный к нормальным условиям, л:

$$V_0=\frac{273V\ (P\pm\Delta P)}{760\ (273+t)},$$

где V — общий объем пипеток, подключенных к поглотителям, л; P — атмосферное давление в момент отбора, мм рт. ст.; ΔP — избыточное давление (разрежение) газа в момент отбора, мм рт. ст.; t — температура газовой пробы, °С.

6. Техника безопасности. Перед началом работы по отбору и анализу проб сотрудники должны быть ознакомлены с действующими на производстве правилами техники безопасности.

Работы, связанные с отбором проб на высоте, допускается производить только при наличии прочных площадок, огражденных перилами высотой 1 м и бортовыми досками. Запрещается устройство временных настилов на случайных опорах.

При отборе проб и проведении анализа следует руководствоваться «Основными правилами безопасной работы в химической лаборатории».

7. Требования к квалификации оператора. Все работы может производить химик-лаборант, владеющий техникой анализа и ознакомленный с правилами работы с токсичными газами и химическими продуктами.

18. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АММИАКА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для измерения концентрации аммиака в технологических газах в диапазоне 0,2—5 мг/м^3.

2. Метод измерения. Метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет соединения при взаимодействии аммиака с реактивом Несслера и последующем измерении содержания аммиака фотоколориметрическим методом.

Определению мешают аммонийные соли, некоторые амины алифатического ряда, формальдегид (свыше 0,2 мг/м^3), сероводород (свыше 0,4 мг/м^3), хлор (свыше 0,2 мг/м^3), окислы азота не мешают.

Погрешность не превышает 10 %.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

пробоотборная трубка из стекла, фторопласта или нержавеющей стали (рис. 18.1);

пробоотборная обогреваемая трубка для отбора проб газа с высоким исходным содержанием влаги (рис. 18.2) или обогреваемые трубки, применяемые для отбора проб газа на запыленность (при отборе пробы и улавливании аэрозолей методом внешней фильтрации можно применять обогреваемые трубки и фильтровальные патроны, разработанные институтами «Гинцветмет» и НИИОГаз);

поглотительные приборы с пористой пластинкой (рис. 18.3);

фильтродержатели, ТУ 95-72-05—78;

реометр, ГОСТ 9932—75Е;

термометры, шкала 0—100 °С, 0—250 °С, ГОСТ 315—73Е;

секундомеры ГОСТ 5072—79Е;

побудитель расхода газа любого типа (воздуходувка, аспиратор, эжектор, вакуумная линия), ГОСТ 13478—75;

регулятор напряжения с вольтметром типа ЛАТР;

аэрозольные фильтры (типа АФА, бумажные, из стекловолокна или фторопластового волокна), ТУ 95-743—80;

ловушка для капель типа К-29, ТУ 25-11-227—68;

фотоколориметр марки ФЭК-56М, ФЭК-Н-57, ФЭК-60 или аналогичный, ГОСТ 12083—78;

пипетки стеклянные емкостью 1 и 5 см^3, класс 2, ГОСТ 20292—74;

колбы стеклянные конические, стаканы химические, ГОСТ 10394—72;

бюретка емкостью 50—100 см^3, класс 2, ГОСТ 1770—74;

пробирки колориметрические;

соляная кислота, хч, ГОСТ 3118—77, растворы 0,01 моль/л и 5 %-ный;

серная кислота, хч, ГОСТ 4204—77, 10 %-ный раствор;

аммоний хлористый, чда, ГОСТ 3773—72;

аммоний роданистый (без железа), хч, ТУ 6-09-4708—79;

---

[1] Методика подготовлена Западно-Сибирским региональным научно-исследовательским институтом Госкомгидромета (ЗапСибНИИ) (А. С. Чернобров, А. П. Быков).

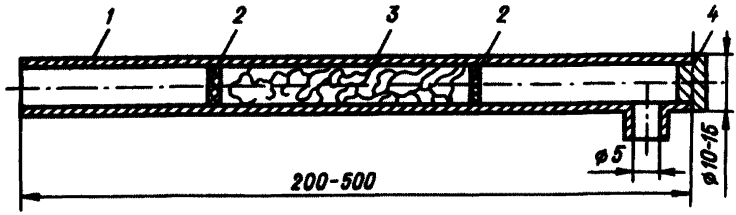


Рис. 18.1. Пробоотборная трубка.

1 — корпус, *2* — латунная сетка, *3* — тампон из стекловолокна или фторинового волокна, *4* — пробка.

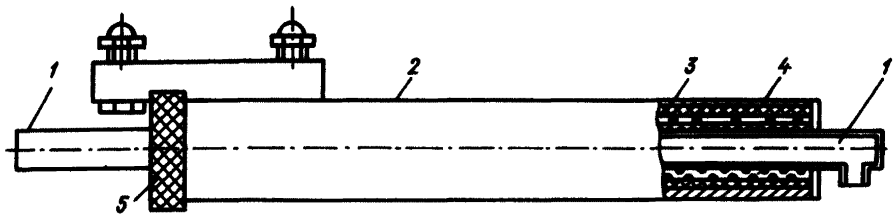


Рис. 18.2. Пробоотборная обогреваемая трубка.

1 — трубка, *2* — корпус, *3* — нихромовая обмотка, *4* — изоляция, *5* — изолирующая шайба.

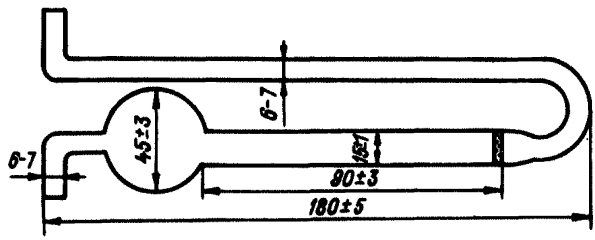


Рис. 18.3. Поглотительный прибор с пористой стеклянной пластинкой.

реактив Несслера, ТУ 6-09-2089—77;
катиониты КУ-2, СБС, ГОСТ 20298—74.

4. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Дистиллированную воду, не дающую положительной реакции на ион NH_4^+, готовят следующим образом: к 1 дм^3 дистиллированной воды прибав-

ляют 5 $см^3$ 10 %-ного раствора серной кислоты и перегоняют ее. Первые порции перегнанной жидкости (100—200 $см^3$) отбрасывают. В следующей порции проверяют реактивом Несслера содержание NH_4^+. При отрицательной реакции воду собирают и хранят в закрытой бутыли.

Безаммиачную воду можно получить также при пропускании дистиллированной воды со скоростью 5 $см^3$/мин через колонку с катионитами КУ-2 или СБС. Предварительно проводят подготовку катионита. С этой целью катионит помещают в стакан и заливают дистиллированной водой. На следующий день катионит многократно обрабатывают 5 %-ным раствором соляной кислоты для освобождения его от железа, проверяют присутствие железа качественной реакцией с роданистым аммонием. Далее катионит переносят в бюретку емкостью 50—100 $см^3$, смывая его дистиллированной водой. В нижнюю часть бюретки предварительно помещают слой стеклянной ваты толщиной 1—2 см.

Соляную кислоту пропускают через катионит медленно, до отрицательной реакции на железо. Подготовка катионита заканчивается промыванием его дистиллированной водой до нейтральной реакции. Катионит следует хранить под слоем дистиллированной воды.

Исходный стандартный раствор аммиака концентрацией 1000 мкг/$см^3$ готовят растворением 0,314 г хлорида аммония дистиллированной водой в мерной колбе емкостью 100 $см^3$.

Рабочий стандартный раствор аммиака концентрацией 10 мкг/$см^3$ готовят разбавлением исходного стандартного раствора дистиллированной водой в 100 раз. Растворы готовят перед проведением анализа.

Отбор проб

Место для отбора проб выбирают на прямолинейном участке газохода вдали от вентиляторов, диффузоров, задвижек и других подобных устройств. На выбранном участке газохода приваривают штуцер с отверстием по размеру пробоотборной трубки. Выше штуцера на расстоянии 50—80 мм приваривают металлический пруток для подвески поглотительных приборов.

Подготавливают фильтровальный патрон для улавливания твердых частиц. Патрон заполняют стекловолокном или волокном из фторопласта, затем со свободного конца вставляют латунную сетку с целью предотвращения выноса из патрона волокна. При просасывании через патрон воздуха с объемным расходом 1—5 л/мин сопротивление патрона не должно превышать 10—15 мм рт. ст.

В поглотители наливают по 6 мл 0,01 н. раствора соляной кислоты.

В случае отбора проб газа с высоким содержанием влаги перед началом отбора проверяют работу пробоотборной обогреваемой трубки. Для этого в пробоотборную трубку помещают фильтровальный патрон. В фильтровальный патрон вставляют термометр со шкалой 0—250 °С с таким расчетом, чтобы он измерял температуру фильтровального тампона, и включают источник напряжения 12 В. При прокачивании воздуха с расходом 1—1,5 л/мин в патроне должна поддерживаться температура 150—180 °С.

Собирают схему установки для отбора проб газа. При отборе проб с низким содержанием влаги собирают схему согласно рис. 18.4, а при отборе

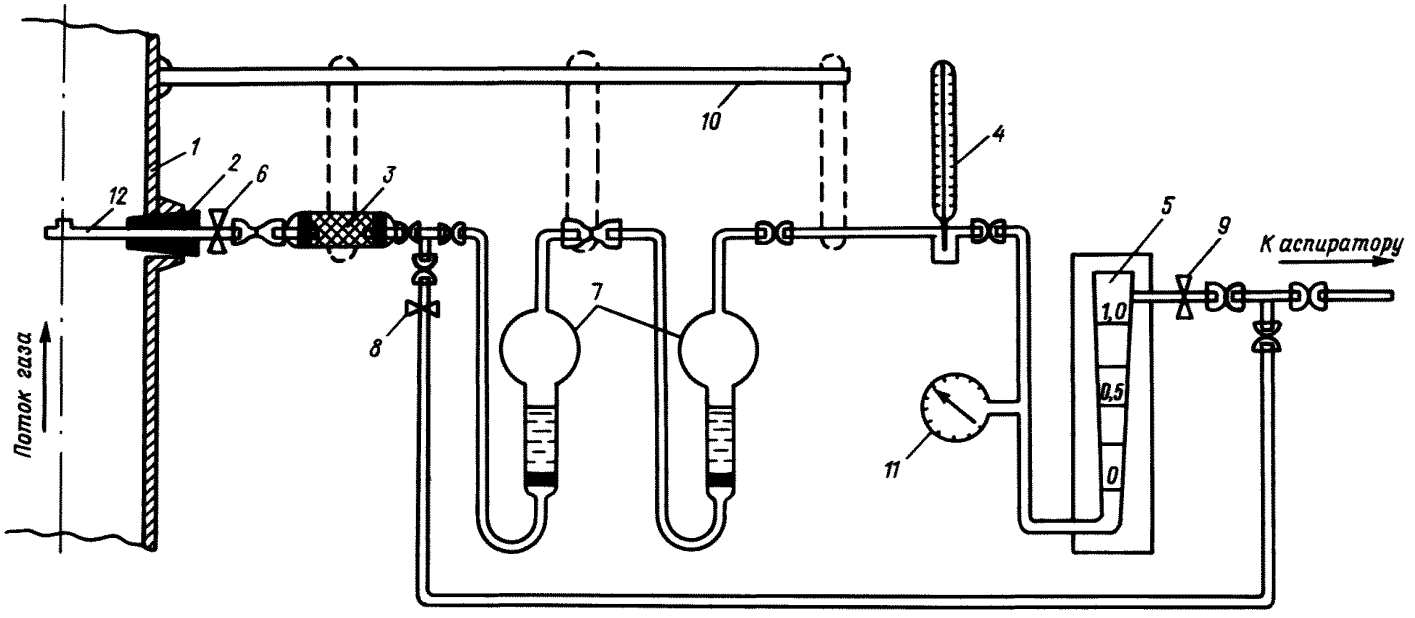


Рис. 18.4. Схема отбора проб газа для определения концентрации аммиака.

1 — газоход; *2* — пробка; *3* — фильтр для улавливания аэрозолей; *4* — термометр; *5* — реометр; *6, 9* — краны основной линии; *7* — поглотители; *8* — кран обводной линии; *10* — пруток; *11* — вакуумметр; *12* — пробоотборная трубка.

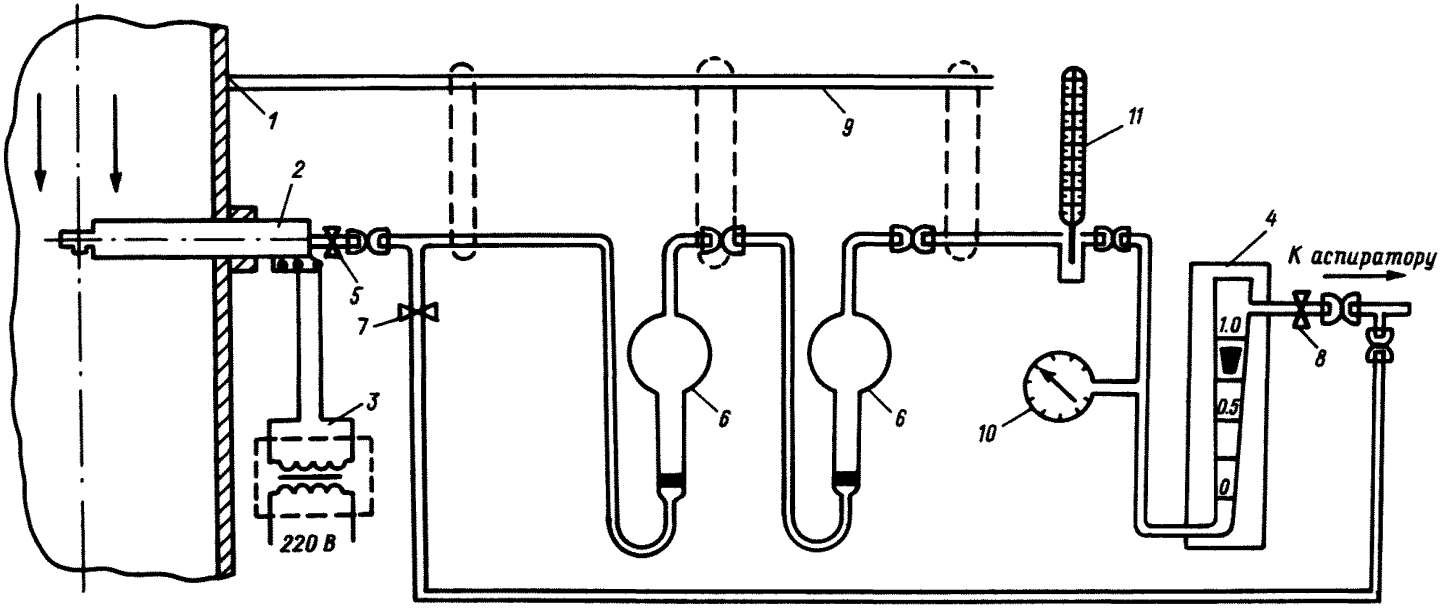


Рис. 18.5. Схема отбора проб газа с высоким содержанием влаги для определения концентрации аммиака.

1 — газоход; *2* — пробоотборник с обогревом; *3* — регулятор напряжения; *4* — реометр; *5, 8* — краны основной линии; *6* — поглотители; *7* — кран обводной линии; *9* — пруток; *10* — вакуумметр; *11* — термометр.

проб газа с высоким содержанием влаги — согласно 18.5. Количество поглотителей определяют в зависимости от концентрации аммиака в анализируемых газах (в последнем по ходу газа поглотителе аммиак обнаруживаться не должен).

Проверяют герметичность собранной схемы. До ввода пробоотборной трубки в газоход с помощью зажима устанавливают расход воздуха 1—2 л/мин. Закрывают носик пробоотборной трубки. Если через 1—2 мин пузырьки воздуха в поглотителях перестанут выделяться, система герметична.

Вставляют пробоотборную трубку в газоход. Носик патрона устанавливают по ходу газа. В этом случае в фильтровальный патрон попадает меньше пыли.

Проводят продувку линии для удаления из нее воздуха, для чего открывают кран *8*. После 3—5 мин аспирации газа с расходом 1—2 л/мин закрывают кран *8* и открывают кран *9* основной линии (рис. 18.4).

Устанавливают расход газа по реометру. В течение отбора пробы расход газа и разрежение реометра поддерживают постоянными. Время отбора пробы должно составлять 20 мин в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.3.02—78. Расход газа при отборе проб: 0,5—1 л/мин — для газа, содержащего 0,2—0,4 мг/м^3 аммиака; 0,25—0,5 л/мин для газа, содержащего более 0,4 мг/м^3 аммиака.

При отборе пробы газа фиксируют: расход газа по шкале реометра, разрежение у реометра, температуру газа у реометра, атмосферное давление.

После окончания отбора пробы отключают электропитание обогревателя, перекрывают вакуумную линию. Краном *6* перекрывают линию от пробоотборника до поглотителей. Осторожно отсоединяют поглотители, закрывают вход и выход поглотителей штангами с пробками для предотвращения потерь поглотительного раствора.

Из каждого поглотительного прибора 5 см^3 пробы вносят в колориметрические пробирки, приливают по 0,5 см^3 реактива Несслера, взбалтывают и через 5—10 мин фотометрируют в кюветах с толщиной слоя 1—2 см при длине волны 450 нм. Раствором сравнения служит контрольный раствор, который готовят одновременно и аналогично пробам. Содержание аммиака в анализируемом объеме определяют по предварительно построенной градуировочной зависимости. Для построения градуировочной зависимости готовят растворы по схеме (см. таблицу). При приготовлении стандартных растворов проделывают те же операции, что при анализе проб.

Схема приготовления растворов для построения градуировочной зависимости

	Контроль	Номер стандарта											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Рабочий стандартный раствор, мл	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,5	2
Поглотительный раствор, мл	5	4,9	4,8	4,7	4,6	4,5	4,4	4,3	4,2	4,1	4,0	3,5	3,0
Содержание аммиака, мкг	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20

Градуировочные зависимости проверяют 1 раз в 3 мес путем приготовления свежих растворов и измерения их оптических плотностей.

Примечание: Реактив Несслера следует вливать быстро во избежание опалесценции раствора.

5. Обработка результатов измерений. Объем отобранной пробы газа определяют по формуле

$$V_0 = V\frac{273\ (P \pm \Delta P)}{760\ (273+t)}, \qquad (1)$$

где V_0 — объем газовой пробы, приведенный к нормальным условиям (0 °С, 760 мл рт. ст.). дм^3; V — объем газа при условиях отбора, дм^3; P — атмосферное давление, мм рт. ст.; ΔP — избыточное давление (разрежение) у реометра, мм рт. ст.; t — температура газа у реометра, °С.

Расчет концентрации аммиака (C мг/м^3) производят по формуле:

$$C = \frac{1{,}2\ (m_1 + m_2)}{V_0}, \qquad (2)$$

где m_1 и m_2 — содержание аммиака в пробах соответственно из 1-го и 2-го поглотительных приборов, мкг; V_0 — объем пропущенного газа, приведенный к нормальным условиям, дм^3; 1,2 — отношение объема поглотительного раствора к аликвоте раствора, взятой для анализа.

6. Техника безопасности. При отборе проб газов из газоходов работающие должны быть обеспечены спецодеждой, необходимыми материалами и оборудованием в соответствии с требованиями безопасного проведения указанных работ на данном предприятии.

Площадки, на которых производят отбор проб, должны быть ограждены перилами и бортовыми листами.

Работы на высоте следует проводить в соответствии с требованиями СНиП III-4—80.

Проведение химических анализов должно проводиться в соответствии с требованиями ОСТ 48-252—83 ССБТ «Продукция цветной металлургии. Методы анализа. Общие требования безопасности».

19. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АММИАКА МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ТИТРОВАНИЯ

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентраций аммиака в диапазоне 3—30 000 мг/м^3 в технологических выбросах.

---

[1] Методика подготовлена ЗапСибНИИ Госкомгидромета (А. С. Чернобров, А. П. Быков).

2. Метод измерения. Метод основан на поглощении аммиака раствором кислоты. Часть кислоты нейтрализуется, а непрореагировавший остаток оттитровывают раствором щелочи в присутствии индикатора.

Определению мешают неорганические основания, оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, хлор.

Погрешность не превышает 10 %.

3. Средства измерений, реактивы:

натрия гидроокись, ГОСТ 4328—77, концентрация растворов согласно табл. 19.1;

серная кислота, чда, ГОСТ 4204—77;

метиловый красный, ТУ 6-09-4530—77 или метиловый оранжевый, ТУ 6-09-4530—77;

колбы стеклянные конические емкостью 150—200 $см^3$, ГОСТ 10394—72;

пипетки стеклянные емкостью 5 $см^3$, ГОСТ 20292—74;

бюретка емкостью 50 $см^3$, ГОСТ 1770—74;

4. Подготовка и проведение измерений. Отбор проб газа из газоходов регламентирован п. 4 раздела 18. В качестве поглотительного раствора используют растворы серной кислоты концентрациями, приведенными в таблице.

Концентрация поглотительного раствора серной кислоты и раствора гидроокиси натрия в зависимости от концентрации аммиака в газе

	Номер раствора			
	1	2	3	4
Концентрация аммиака в газе C_{NH_3}, $мг/нм^3$	3—30	30—300	300—3000	3000—30 000
Концентрация раствора серной кислоты $C_{H_2SO_4}$, г-экв/л	0,002	0,02	0,2	2,0
Концентрация раствора щелочи C_{NaOH}, г-экв/л	0,001	0,01	0,1	1,0

Приготовление 0,06 %-ного раствора индикатора: в мерной колбе емкостью 100 $см^3$ растворяют 60 мг индикатора (метилового красного или метилового оранжевого) в 50 $см^3$ воды при 40—50 °С, охлаждают и доводят водой до метки.

В коническую колбу емкостью 150 $см^3$ вносят 5 $см^3$ анализируемого поглотительного раствора и добавляют дистиллированную воду до 50 $см^3$. Вносят 2—3 капли раствора индикатора до появления устойчивой окраски, а затем титруют раствором щелочи до перехода окраски от розовой к оранжевой.

5. Обработка результатов измерений. Расчет концентраций C $мг/м^3$ аммиака в газе производят по формуле

$$C=\frac{102\,000}{V_0}\left(C_p-\frac{HW}{5}\right),$$

где H — концентрация раствора щелочи, г-экв/дм^3; W — объем раствора щелочи, израсходованной на титрование, см^3; V_0 — объем газовой пробы, приведенный к нормальным условиям, дм^3 (см. раздел 18); $C_р$ — концентрация раствора кислоты, г-экв/дм^3.

Техника безопасности. Требования регламентированы п. 6 методики 17 (определение содержания аммиака фотоколориметрическим методом с реактивом Несслера).

20. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПО ИОДОКРАХМАЛЬНОЙ РЕАКЦИИ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для измерения концентрации хлора в организованных газовых выбросах на предприятиях химической промышленности в диапазоне 0,1—40 мг/м^3.

Чувствительность определения 0,25 мкг в 4 мл анализируемого раствора. Методика применима при температуре газов 20 ± 10 °С, влажности газа 30—95 %.

Относительная погрешность измерений не превышает ± 25 %.

2. Метод измерения. Определение хлора основано на окислении иодида калия до свободного иода и колориметрическом определении выделившегося иода по иодкрахмальной реакции

$$Cl_2 + 2KI \longrightarrow I_2 + 2KCl.$$

Определению хлора мешают другие окислители, выделяющие иод из иодида калия: озон, двуокись азота, двуокись хлора. Озон и двуокись азота обычно не сопутствуют хлору в газовых выбросах; двуокись хлора определяется совместно как активный хлор по этой же методике.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

фотоэлектроколориметр ФЭК-56М или аналогичный, ГОСТ 12083—78;

реометр стеклянный РКС, ГОСТ 9932—75Е;

секундомер, ГОСТ 5072—79Е;

поглотительные приборы Зайцева, ТУ 25-11-1081—75;

пробирки ПГКШ емкостью 5 мл, ГОСТ 10515—75;

колбы мерные емкостью 500 мл; 100 мл; 2—500—2; 2—100—2, ГОСТ 1778—74;

цилиндр измерительный емкостью 100 мл, ГОСТ 1770—74;

пипетки 6.7-2-5, ГОСТ 20292—74;

склянки Дрекселя емкостью 200 мл, ГОСТ 10378—73;

ртуть иодная, ГОСТ 3206—46;

иод, ГОСТ 4159—79, стандартный раствор концентрацией 2,5 г/л;

крахмал растворимый для иодометрии, ч, ГОСТ 10163—76, 0,2 %-ный раствор;

---

[1] Методика подготовлена Государственным научно-исследовательским и проектным институтом хлорной промышленности (Госниихлорпроект) (И. А. Ильичева, Н. Г. Кольцова).

калий иодистый, хч или чда, ГОСТ 4232—74, 2,5-ный и 10 %-ный водные растворы;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

4. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Для приготовления стандартного раствора иода навеску иода 1,2500 г, взятую с точностью до 0,0002 г, переводят в мерную колбу емкостью 500 мл, растворяют в 100 мл 10 %-ного раствора иодида калия и доводят объем водой до метки. Раствор хранят в темном месте. Из полученного раствора разбавлением 2,5 %-ным раствором иодида калия приготовляют рабочий раствор иода, содержащий 17,8 мкг/мл, что соответствует 5 мкг хлора в 1 мл (готовится растворением 3,6 мл стандартного раствора в мерной колбе емкостью 500 мл, используется свежеприготовленным).

Для приготовления раствора крахмала навески 2 г крахмала и 10 мг иодида ртути, взятые с точностью до 0,0002 г, растирают с небольшим количеством воды. Полученную суспензию медленно вливают в 1 л кипящей воды. Кипячение продолжают до получения прозрачного раствора. Раствор хранится в склянке с пришлифованной пробкой.

Поглотительный раствор готовится смешением 100 мл 2,5 %-ного раствора иодида калия и 50 мл 0,2 %-ного раствора крахмала с последующим кипячением в течение 2—3 мин. По охлаждении разбавляется водой до 500 мл и перемешивается. Раствор может храниться в склянке с пришлифованной пробкой не более 7 сут.

Измерение оптической плотности растворов с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-56М проводят согласно инструкции к прибору.

Построение градуировочной зависимости

В 6 пробирок емкостью по 5 мл вносят 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 мл рабочего раствора иода, что соответствует 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 мкг хлора, доводят объемы до 2,5 мл 2,5 %-ным раствором иодида калия, после чего в каждую пробирку добавляют по 2,5 мл поглотительного раствора и перемешивают. Одновременно готовят контрольный раствор, не содержащий иода.

Замеряют оптическую плотность стандартных растворов на фотоколориметре в кюветах с толщиной слоя 10 мм при длине волны 582 нм. По полученным данным строят градуировочную зависимость, откладывая по оси абсцисс количество хлора в мкг, а по оси ординат — соответствующие значения оптической плотности.

Отбор проб

Для отбора пробы собирают установку, состоящую из поглотительного прибора, буферной 200-мл емкости и реометра, соединяя части установки шлангами из поливинилхлорида. Устанавливают объемный расход газа 0,25 л/мин. В поглотительный прибор вносят пипеткой 4 мл поглотительного раствора и присоединяют его к установке. Пропускают через установку 5 л

воздуха с расходом 0,25 л/мин в течение 20 мин. Время контролируется по секундомеру. При отборе проб на прямом свету прибор покрывают черной бумагой.

Отобранные пробы транспортируют к месту анализа в поглотительных приборах, соединив их вход и выход шлангом из поливинилхлорида. Пробы должны быть проанализированы в течение суток. В случае непосредственного отбора пробы из газохода отбор производится через врезанный в газоход штуцер, к которому присоединяется шланг от поглотительной установки.

Измеряют оптические плотности полученных растворов по отношению к контрольному.

При содержании хлора более 1,6 мг/м^3 содержимое поглотительного прибора количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, промывая поглотительный сосуд поглотительным раствором, доводят поглотительным раствором до метки и перемешивают.

5. Обработка результатов измерений. Содержание хлора (C мг/м^3) в анализируемом газе вычисляют по формуле

$$C = \frac{C'}{V_0} \text{ или } C = \frac{C'}{V_0} \cdot \frac{100}{4} \quad \text{(при содержании хлора более 1,6 мг/м}^3\text{)}.$$

Здесь C' — количество хлора, найденное по градуировочной зависимости, мкг; V_0 — объем газа, отобранного на анализ, приведенный к нормальным условиям, л:

$$V_0 = \frac{273V\ (P \pm \Delta P)}{760\ (273 + t)},$$

где V — объем газа, отобранного на анализ, л; P — атмосферное давление в момент отбора, мм рт. ст.; ΔP — избыточное давление (разрежение) газа перед реометром, мм рт. ст.; t — температура газа перед реометром, °С.

За результат принимают среднее арифметическое трех параллельных определений, округленное до сотых долей мг/м^3.

6. Техника безопасности. Все операции должны производиться согласно инструкции по технике безопасности при работе в химических лабораториях.

7. Требования к квалификации оператора. Анализы выполняются лаборантом II—IV разряда.

21. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ БРОМА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентрации паров брома в вентиляционных выбросах предприятий. Интервал

[1] Методика подготовлена Пермским государственным медицинским институтом (В. М. Ухабов).

измеряемых концентраций 0,2—2 мг/м^3. Относительная ошибка измерений не превышает ±20 %.

2. Метод измерения. Метод основан на поглощении брома из газовых смесей раствором щелочи с последующим окислением его до бромат-иона и регистрацией полярографической волны, отвечающей переходу 6 электронов при восстановлении броматов до бромид-иона, при потенциале $E/2 = -1{,}7$ В. Определению не мешают иод, хлор и их соединения. Время определения концентрации 20—25 мин.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

полярограф ППТ-1, ТУ 25.052235—77;

электроаспиратор;

поглотительные приборы Зайцева, ТУ 25-11-1081—75;

водяная баня, ТУ 46-22-608—75;

колбы мерные, ГОСТ 1770—74Е, емкостью 1000, 500, 25 см^3;

пипетка, ГОСТ 20292—74, емкостью 1 см^3;

чашки фарфоровые, ГОСТ 9147—73;

кали едкое, ГОСТ 24363—80, растворы 1 и 2 моль/л;

гипохлорит калия, раствор 1 моль/л (получают при насыщении раствора КОН 2 моль/л газообразным хлором);

натрий сернистокислый, ГОСТ 195—77, насыщенный раствор;

калий бромистый, хч, ГОСТ 4160—74;

стандартный раствор бромистого калия, содержащий 1 мг/см^3 бромид-иона (готовят по ГОСТ 4212—76).

Рабочий раствор бромистого калия, содержащий 0,0033 мг бромид-иона в 1 см^3, готовят разбавлением основного стандартного раствора);

дистиллированная вода, ГОСТ 6709—72.

4. Подготовка и проведение измерений.

Отбор проб

Газовую смесь пропускают при помощи аспирационного устройства через два последовательно соединенных поглотительных прибора, содержащих по 5 см^3 раствора едкого кали концентрацией 1 моль/л, с расходом 1 дм^3/мин в течение 2—3 мин, измеряя одновременно температуру газовой смеси и давление перед аспиратором.

Построение градуировочной зависимости

Для определения концентрации бромид-иона строят градуировочную зависимость содержания Br^- (мкг/см^3) от значения пика тока.

Градуировочную зависимость строят по серии эталонных растворов, согласно таблице, взбалтывая раствор после прибавления каждого реактива.

Для проведения замеров включают и настраивают полярограф согласно инструкции по эксплуатации. Режим работы переменно-токовый при скорости развертки напряжения 5 В/с и периоде капания ртути 3 с. Условия окружающей среды должны быть следующими: температура 10—35 °С; относительная влажность при 20 °С до 80 %; атмосферное давление 750 ± ±30 мм рт. ст.

	Номер стандарта					
	0	1	2	3	4	5
Рабочий раствор KBr, $см^3$	0	0,5	1,0	2,0	3,0	3,5
Гипохлорит калия, 1 М, $см^3$	5	5	5	5	5	5
Кали едкое 1 М раствор, $см^3$	5	5	5	5	5	5
Натрий сернистокислый, насыщенный раствор, $см^3$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Дистиллированная вода, $см^3$	13,5	13,0	12,5	11,5	10,5	10,0
Содержание Br, $мкг/см^3$	0	0,067	0,133	0,267	0,400	0,467

Каждый раствор полярографируют 2—3 раза. За максимальное значение силы тока в каждой точке принимают среднее арифметическое значение этой серии измерений.

Анализ проб

Содержимое поглотительных приборов переносят количественно в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане почти досуха. К остатку добавляют 5 $см^3$ 1 М раствора гипохлорита калия, перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на 5 мин. Для разрушения избытка гипохлорита вносят 1,5 $см^3$ насыщенного раствора сульфита натрия. Пробу количественно переносят в мерную колбу емкостью 25 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 5 мин пробу полярографируют, соблюдая условия проведения измерения и режим работы полярографа такими же, как и при построении градуировочной зависимости.

5. Обработка результатов измерений. Концентрацию бромид-иона в растворе (C_0) определяют по градуировочной зависимости, округляя полученные значения до сотых долей ($мкг/см^3$).

Концентрация брома в газе ($C_г$ $мкг/см^3$) вычисляют по формуле

$$C_г = \frac{C_0 V_р}{V_0},$$

где C_0 — концентрация брома в растворе, $мкг/см^3$, $V_р$ — объем раствора, в котором определяли концентрацию бромид-иона, $см^3$; V_0 — объем пробы газа при нормальных условиях ($t = 0$ °С, $P = 760$ мм рт. ст.), $дм^3$. Полученное значение округляют до десятых долей $мкг/см^3$.

При аспирационном отборе объем проб (V_0 $дм^3$) рассчитывают по формуле

$$V_0 = \frac{w\tau \cdot 273 \cdot (P \pm \Delta P)}{760\ (273 + t)},$$

где w — расход газовой смеси, $дм^3/мин$; τ — время аспирации, мин; ΔP — избыточное давление (разрежение) перед аспиратором, мм рт. ст.; P — атмосферное давление, мм рт. ст.; t — температура газовой смеси перед аспиратором, °С.

6. Техника безопасности. При работе с полярографом следует иметь в виду, что на контрольных гнездах блока питания, вынесенных на переднюю панель, имеются напряжения до 350 В. Перед включением полярографа необходимо убедиться в надежности заземления полярографа и стабилизатора напряжения.

Поскольку при работе с полярографом используется ртуть, пары которой ядовиты, обслуживающему персоналу необходимо знать и строго соблюдать правила техники безопасности работы со ртутью в лаборатории. Необходимо применять меры предосторожности против разлития ртути, использовать противни и поддоны, установленные под датчиком и склянкой со ртутью. Лаборатория должна быть оборудована специальными столами с бортиками с трех сторон, покрытыми линолеумом. Вытяжной шкаф для хранения ртути также должен быть специально оборудован. Чистую ртуть хранят в толстостенных склянках под стеклянными колпаками, а грязную — под слоем воды. Все работы с электролитической ячейкой и ртутью необходимо проводить в вытяжном шкафу. Разлитую ртуть тщательно собирают с помощью цинковой или медной пластинки, а затем поверхность пола обрабатывают хлорным железом.

22. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[1]

1. Назначение методики. Диапазон измерений 2—80 и 5—300 мг/м^3 при пропускании исследуемого газа в течение 30 и 10 мин соответственно, относительное стандартное отклонение не превышает 10 %.

Метод применим для анализа газовых выбросов с примесями сероводорода, диоксида серы и сероуглерода, мешающее действие которых устраняют кипячением анализируемого раствора с перекисью водорода в щелочной среде. Бромиды и иодиды мешают определению.

2. Метод измерения. Анализируемые газовые выбросы пропускают через поглотительные приборы, содержащие воду. После поглощения хлористого водорода его массовую концентрацию определяют турбидиметрическим методом, который основан на взаимодействии хлорид-иона с азотнокислым серебром в кислой среде с образованием труднорастворимого хлорида серебра:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl \downarrow + HNO_3.$$

3. Средства измерений, реактивы, материалы:
фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56М, ФЭК-60, ГОСТ 12083—78;
реометр лабораторный РКС-4, ГОСТ 9932—75Е;
секундомер, ГОСТ 5072—79;
электроаспиратор малорасходный, ГОСТ 17.2.6.01—80;
барометр мембранный метеорологический, ГОСТ 23696—79;

---

[1] Методика подготовлена Киевским филиалом Госниихлорпроекта (Г. Ф. Бакал, Г. О. Лисецкая, М. И. Овруцкий, Н. Н. Антонова).

термометр лабораторный, ГОСТ 315—73Е;

шланги из поливинилхлорида, ГОСТ 19034—73;

поглотительный прибор с пористой стеклянной перегородкой или другой поглотительный прибор, обеспечивающий эффективность поглощения хлористого водорода не менее 95 %;

колбы мерные 1.2-25-2, 1.2-50-2, 1.2-100-2, ГОСТ 1770—74;

пипетки 6.7-2-10, 6.7-2-5, 4.5-2-2, 2.3-2-15, ГОСТ 20292—74;

мерные цилиндры емкостью 100 мл, ГОСТ 1770—74;

кислота азотная, хч, ГОСТ 6461—77, не содержащая хлорид-ионов;

натр едкий, ГОСТ 4328—77, раствор концентрацией 0,1 моль/дм^3, готовят и хранят по ГОСТ 4919.2—77;

перекись водорода, хч, ГОСТ 10929—76;

серебро азотнокислое, чда, ГОСТ 1277—75, раствор концентрацией 0,1 моль/дм^3;

стандартный раствор хлоридов, ГОСТ 4212—76;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72, не содержащая хлорид-ионов.

4. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Для приготовления раствора серебра азотнокислого концентрацией 0,1 моль/дм^3 1,7 г азотнокислого серебра, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мензурку емкостью 100 см^3, растворяют в 50 см^3 воды, добавляют 5 см^3 азотной кислоты, доводят водой объем раствора до метки 100 см^3 и перемешивают. Хранят в посуде из темного стекла.

Рабочий раствор хлоридов, содержащий 10 мкг хлоридов в 1 см^3, готовят разбавлением стандартного раствора в 100 раз. Срок хранения 1 мес. Срок хранения стандартного раствора хлоридов 1 год.

Построение градуировочной зависимости

В 5 мерных колб емкостью 25 см^3 помещают по 10 см^3 воды, 2 см^3 азотной кислоты, вводят пипеткой 1,5; 3,0; 6,0; 9,0; 12,0 см^3 рабочего раствора хлоридов, что соответствует 15, 30, 60, 90, 120 мкг хлоридов, и по 1 см^3 раствора азотнокислого серебра. После прибавления каждого раствора содержимое колб перемешивают. Доводят объем раствора водой до метки и перемешивают.

Одновременно готовят контрольный раствор: для этого в мерную колбу емкостью 50 см^3 помещают 30 см^3 воды, 4 см^3 азотной кислоты, 2 см^3 раствора азотнокислого серебра, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Через (15 ± 1) мин измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре при длине волны 440—450 нм с толщиной поглощающего слоя 50 мм. Контрольный раствор является раствором сравнения.

По полученным результатам строят градуировочную зависимость, откладывая на оси абсцисс введенное в градуировочные растворы количество хлоридов (мкг), а на оси ординат — значения оптической плотности соответствующих градуировочных растворов. Градуировочную зависимость строят по средним значениям из 5 результатов измерений.

Градуировочную зависимость оптической плотности растворов от массы

хлоридов проверяют не реже одного раза в три месяца, а также при смене любого из реактивов или замене фотоэлектроколориметра.

Собирают установку согласно схеме (рис. 22.1), состоящую из двух поглотительных приборов, буферной емкости 200 $см^3$ и реометра, соединенных шлангами из поливинилхлорида. Устанавливают расход исследуемого газа 1 $дм^3$/мин. В поглотительные приборы помещают по 10 $см^3$ дистиллированной воды и присоединяют к установке, пропуская через систему исследуемый газ в течение 10—30 мин с постоянной скоростью 1 $дм^3$/мин. Время пропускания контролируют по секундомеру. Отобранные пробы транспортируют к месту анализа в поглотительных приборах. Трубки поглотительного прибора соединяют шлангами из поливинилхлорида. Срок хранения отобранных проб 1 сут. Во время отбора пробы температура поглотительного раствора должна быть в пределах (15 ± 10) °С.

Содержимое каждого поглотительного прибора количественно переносят в две мерные колбы емкостью 25 $см^3$, промывая прибор 3—5 $см^3$ дистиллированной воды, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают (раствор А).

Полученные растворы каждой колбы анализируют отдельно. Для этого отбирают из каждой колбы одинаковые аликвоты. 1—10 $см^3$ полученного раствора А помещают в мерную колбу емкостью 25 $см^3$, добавляют 2 $см^3$ азотной кислоты, 1 $см^3$ раствора азотнокислого серебра, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. После прибавления каждого раствора содержимое колб перемешивают. Одновременно готовят контрольный раствор, для этого в мерную колбу емкостью 50 $см^3$ помещают 30 $см^3$, дистиллированной воды, 4 $см^3$ азотной кислоты, 2 $см^3$ раствора азотнокислого серебра, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Через (15 ± 1) мин измеряют оптическую плотность растворов по отношению оптической плотности контрольного раствора.

В случае присутствия примесей сероводорода, сероуглерода, диоксида серы порядок выполнения измерений следующий: отбирают 1—10 $см^3$ раствора А, помещают в термостойкий стакан емкостью 50 $см^3$, добавляют 0,5 $см^3$ перекиси водорода, 2 $см^3$ раствора едкого натра, 5—10 $см^3$ воды и кипятят в течение (10 ± 2) мин, добавляя пипеткой воду по мере выкипания раствора. Охлаждают, раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 25 $см^3$,

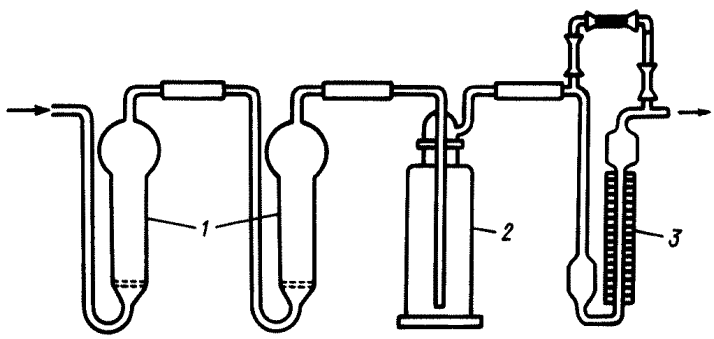


Рис. 22.1. Схема установки отбора газовых выбросов.
1 — поглотительные приборы, *2* — буферная емкость, *3* — реометр.

стенки стакана промывают водой и переносят ее в ту же колбу, добавляют 2 см^3 раствора азотной кислоты, 1 см^3 раствора азотнокислого серебра, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. В тех же условиях одновременно проводят контрольный опыт. Для этого в термостойкий стакан емкостью 50 см^3 помещают 0,5 см^3 перекиси водорода, 2 см^3 раствора едкого натра, 5—10 см^3 воды и кипятят в течение (10±2) мин, добавляя по мере выкипания воду. Охлаждают, количественно переносят раствор в мерную колбу емкостью 25 см^3, добавляют 2 см^3 азотной кислоты, 1 см^3 раствора азотнокислого серебра и через (15±1) мин измеряют оптическую плотность по отношению к оптической плотности контрольного раствора.

5. Обработка результатов измерений. Массовую концентрацию хлористого водорода (C мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{[(m_1 + m_2) - C'] \, 25 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 \cdot 1{,}0429}{VV_0}.$$

Здесь m_1 и m_2 — массы хлоридов в первом и втором поглотителях, найденные по градуировочному графику, мкг; C' — масса хлоридов в контрольном опыте, найденная по градуировочному графику, мкг; V — аликвота раствора А, см^3; 1,0429 — коэффициент пересчета хлоридов на хлористый водород; V_0 — объем исследуемого газа (дм^3), пропущенного через поглотитель, приведенный к нормальным условиям по формуле:

$$V_0 = \frac{273V_t \, (P \pm \Delta P)}{760 \, (273 + t)},$$

где t — температура газа перед аспиратором, °С; V_t — объем исследуемого газа, пропущенного через поглотители при температуре воздуха во время отбора; P — атмосферное давление во время отбора пробы, мм рт. ст.; ΔP — избыточное давление (разрежение), мм рт. ст.

За результат принимают среднее значение двух параллельных измерений.

6. Техника безопасности. Необходимо соблюдать правила работы согласно инструкции «Основные правила безопасной работы в химической лаборатории», утвержденной Министерством химической промышленности 27.07.77 г.

7. Требования к квалификации оператора. Измерения по методике выполняются лаборантом II—IV разряда.

23. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ БРОМИСТОГО МЕТИЛА МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для измерения концентрации бромистого метила в вентиляционных выбросах производства бромистого метила в диапазоне 5—1000 мг/м^3.

---

[1] Методика подготовлена Всесоюзным научно-исследовательским институтом иодобромной промышленности (ВНИИйодбром) (Е. П. Черемухин, С. А. Псалтыря, Ж. Ф. Канивец, И. А. Тищенкова).

2. Метод измерения. Измерение проводится методом газожидкостной хроматографии. Детектор — пламенно-ионизационный. Хроматограммы обсчитывают методом абсолютной калибровки. Сопутствующие примеси не влияют на точность результатов измерений.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

хроматограф лабораторный газовый серии «Цвет-100»;

колонка хроматографическая из нержавеющей стали, длина 2 м и внутренний диаметр 3 мм;

баллон стальной для аргона средней емкости ($P = 15$ МПа), ГОСТ 949—73;

редуктор аргоновый, ГОСТ 5.1381—72;

электроаспиратор;

шкаф сушильный, марка 2В—151, ТУ 64-1—1411;

весы аналитические, ГОСТ 24104—80Е;

электроплита;

барометр специальный, МРТУ—52;

термометр, ГОСТ 215—73Е;

секундомер, ГОСТ 5072—79;

шприцы комбинированные, ШК-01-001, емкостью 1; 5; 10 $см^3$, ТУ 64-1-378—73;

пипетка газовая (рис. 23.1) емкостью 190 $см^3$ (изготовленную пипетку градуируют для установления точного объема);

пипетка газовая для отбора проб (рис. 23.2) емкостью 1 $дм^3$ (изготовленную пипетку градуируют для установления точного объема);

бутыль емкостью 20 $дм^3$ (бутыль градуируют, определяя объем с точностью ± 100 $см^3$);

чашка фарфоровая емкостью 250 $см^3$, ГОСТ 9147—80Е;

стаканы химические емкостью 200 $см^3$, ГОСТ 23932—79Е;

генератор водорода СГС-2;

воздух сжатый, ГОСТ 11882—73;

аргон газообразный, ГОСТ 10157—79;

метил бромистый, ГОСТ 22707—77;

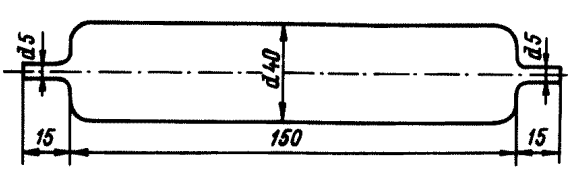


Рис. 23.1. Газовая пипетка.

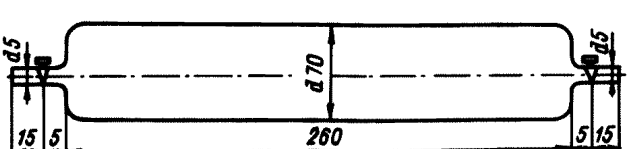


Рис. 23.2. Пипетка для отбора проб.

цветохром, фракции 0,15—0,315 мм, ТУ 6-09-26-219—75;
Полиэтиленгликоль ПЭГ-2000;
Хлороформ, хч, ГОСТ 20015—74.

4. Подготовка и проведение измерений.

Подготовка колонки

В фарфоровую чашку помещают 20 г цветохрома. В стакане емкостью 200 $см^3$ взвешивают 4 г ПЭГ-2000 и растворяют в 150 мл хлороформа. Полученный раствор выливают в фарфоровую чашку с носителем. Чашку помещают на кипящую водяную баню и испаряют растворитель, все время осторожно перемешивая. Затем чашку помещают в сушильный шкаф и выдерживают в течение 4 ч при температуре 130 °С. Чистую сухую колонку заполняют приготовленным сорбентом. Концы колонки закрывают тампонами из стекловолокна и устанавливают в термостат прибора. Не подсоединяя колонку к детектору, производят продувку аргоном с расходом 2 $дм^3$/ч в течение 8 ч при температуре 150 °С. После этого подсоединяют второй конец колонки к детектору и проверяют герметичность прибора согласно инструкции к прибору.

Режим работы хроматографа:
температура термостата колонки 60 °С,
температура испарителя 60 °С,
расход газа-носителя (аргон) 2 $дм^3$/ч,
расход водорода 2 $дм^3$/ч,
расход воздуха 20 $дм^3$/ч,
скорость ленты самописца 240 мм/ч;
время удерживания бромистого метила 2 мин 30 с.

Построение градуировочной зависимости

Для построения зависимости готовят градуировочные смеси бромистого метила с воздухом статическим способом. Градуировочную зависимость строят в интервале 0,05 мкг—1 мкг бромистого метила с помощью пяти стандартов. Точное значение концентрации каждого стандарта рассчитывают по приведенным ниже формулам.

Градуировка шприца

Шприц полностью заполняют водой, поворачивают иглой вверх и легким постукиванием удаляют пузырьки воздуха в верхнюю часть шприца. Не меняя положения шприца, подводят поршень к заданной метке. Затем вытесняют воду в предварительно взвешенный бюкс; бюкс закрывают крышкой и взвешивают. Операцию повторяют три раза и определяют среднее арифметическое значение массы воды.

Рассчитывают объем вытесненной воды ($см^3$) по формуле: $V=\frac{a}{\rho}$,

где a — масса воды, г; $\rho_в$ — плотность воды при температуре опыта, г/$см^3$.

Приготовление стандартов

Стандарт 1 готовят следующим образом. В газовую пипетку емкостью

190 см^3 вводят для перемешивания алюминиевую фольгу и один конец пипетки закрывают резиновой пробкой. Затем с помощью шприца в пипетку вводят 10 см^3 газообразного бромистого метила. Отбор газообразного бромистого метила производят путем погружения иглы шприца в жидкий бромистый метил, находящийся в пробирке. При всасывании шприц заполняется газообразным веществом. После введения газа в пипетку смесь перемешивают. Рассчитывают концентрацию бромистого метила в газовой пипетке (C_1 мг/см^3) по формуле:

$$C_1 = \frac{xV_1\rho}{(V_1 + V_2) \cdot 100},$$

где V_1 — объем газообразного бромистого метила, введенный в газовую пипетку, см^3; ρ — плотность газообразного бромистого метила при температуре опыта, мг/см^3; V_2 — объем газовой пипетки, см^3; x — концентрация бромистого метила в реактиве, %.

Затем с помощью газового шприца емкостью 1 см^3 отбирают из пипетки 0,5 см^3 газовой смеси и вводят через резиновую мембрану в бутыль емкостью 20 дм^3, заполненную сухим чистым воздухом. Содержимое бутыли перемешивают с помощью полоски алюминиевой фольги, предварительно помещенной в бутыль, и оставляют на 1 ч. Рассчитывают концентрацию бромистого метила (C_2 мкг/дм^3) по формуле:

$$C_2 = \frac{C_1V_3}{V_4} \cdot 1000,$$

где V_3 — объем газовой смеси, введенной в бутыль, см^3; V_4 — объем бутыли, дм^3.

Отбирают газовым шприцем 10 см^3 смеси и вводят в хроматограф, предварительно выведенный на режим согласно инструкции по эксплуатации прибора. Обсчет хроматограмм производят методом абсолютной калибровки. Для этого определяют количество введенного в хроматограф бромистого метила (m мкг) по формуле:

$$m = 0{,}01\ C_2.$$

Определяют площадь пика бромистого метила (S см^2) по формуле

$$S = hbK,$$

где h — высота пика, см; b — ширина пика, измеренная на половине высоты, см; K — множитель шкалы.

Аналогично готовят стандарты 2, 3, 4, 5 (см. таблицу).

Стандартная шкала

Номер стандарта	Объем газообразного бромистого метила в газовой пипетке, см^3	Объем смеси (см^3), введенной в бутыль емкостью 20 дм^3
2	10	1
3	10	2
4	10	5
5	10	10

Вводят в хроматограф по 10 $см^3$ каждой градуировочной смеси и измеряют площади пиков. Строят зависимость площади пика от количества бромистого метила в воздухе, откладывая на оси ординат площади пиков ($см^2$) — средние результаты из пяти определений, а на оси абсцисс — соответствующее количество бромистого метила, мкг.

Отбор пробы

Газовую пипетку, емкостью 1 $дм^3$ подсоединяют к пробоотборному устройству и пропускают через нее с помощью электроаспиратора 10-кратный объем исследуемой смеси с расходом 1 $дм^3$/мин. После отбора пробы краны закрывают и в один конец пипетки вставляют резиновую мембрану. Проба сохраняется 3—4 ч.

Анализ пробы

Хроматограф выводят на режим согласно инструкции по эксплуатации. Открывают кран газовой пипетки со стороны резиновой мембраны и, прокалывая ее, отбирают газовым шприцем от 1 до 10 $см^3$ (в зависимости от концентрации бромистого метила в анализируемой смеси). Затем пробу вводят в хроматограф.

Измеряют площадь пика и по указанной формуле и градуировочной зависимости находят количество бромистого метила в пробе.

5. Обработка результатов измерений. Концентрацию бромистого метила в вентиляционных выбросах (C мг/$м^3$) определяют по формуле:

$$C=\frac{m_1}{V_0},$$

где m_1 — количество бромистого метила, найденного в пробе по градуировочной зависимости, мкг; V_0 — объем пробы воздуха, введенный в хроматограф, приведенный к нормальным условиям (0 °С, 760 мм рт. ст.), $дм^3$.

Объем приводят к нормальным условиям по формуле:

$$V_0=\frac{273V_tP}{760\,(273+t)},$$

где V_t — объем воздуха в месте отбора пробы, $дм^3$; P — атмосферное давление, мм рт. ст.; t — температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

За результат анализа принимают среднее арифметическое из двух параллельных определений.

Относительное среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности (при $p=0{,}95$) 16—20 % для диапазона измеряемых концентраций бромистого метила 5—1000 мг/$м^3$. Систематическая составляющая погрешности в 4 раза меньше случайной, и ею пренебрегают.

6. Техника безопасности. Приготовление стандартных смесей бромистого метила с воздухом производится под тягой. Для устранения контакта бромистого метила с кожей используются перчатки. В лаборатории производится постоянный контроль за содержанием бромистого метила в воздухе.

Для отбора проб вентиляционных выбросов применяется электроаспиратор во взрывобезопасном исполнении.

24. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения суммарной концентрации алифатических C_1 — C_8 и ароматических C_6 — C_8 углеводородов в промышленных выбросах; диапазон измерений 50—30 000 мг/м^3. При необходимости методика может быть использована для суммарного определения других органических веществ.

2. Метод измерения. Для определения суммарной концентрации углеводородов используется газохроматографический метод, основанный на общем детектировании углеводородов пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Проба исследуемого воздуха вводится без предварительного концентрирования в колонку, заполненную инертным носителем. Количественный анализ основан на том, что чувствительность ПИД пропорциональна числу атомов углерода в молекуле углеводорода. Завышают результаты измерения другие органические веществ, детектируемые ПИД. Адсорбция углеводородов поверхностью пробоотборника и негерметичность аппаратуры занижают результаты измерения.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

газовый хроматограф серии «Цвет-100» или любой другой с пламенно-ионизационным детектором, порог чувствительности по пропану $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ мг/с;

колонки хроматографические из нержавеющей стали (рабочая и сравнительная), диаметр 3 мм, длина 1 м;

аспиратор любой модели;

медицинский шприц типа ШК-01—001 емкостью 1 или 2 мл, цена деления шкалы 0,05 мл, ТУ 64-1—378—68;

микрошприц МШ;10 емкостью 10 мкл;

весы лабораторные общего назначения, класс 2, ГОСТ 24104—80Е;

меры массы, класс 2 или 3, ГОСТ 7328—82Е;

барометр-анероид, ГОСТ 23696—79;

термометр, шкала 0—100 °С, цена деления 1 °С ГОСТ 315—73Е;

линейка измерительная металлическая, ГОСТ 427—75;

бутыль стеклянная, емкостью 10 или 20 л, ГОСТ 14182—80;

газовая пипетка, емкостью 0,5—1 л;

водород технический сжатый марки Б, I сорт, ГОСТ 3022—80;

воздух технический, ГОСТ 11882—73;

кварц (зернение 0,25—0,5 мм) или другой инертный носитель для хроматографии;

силоксановый каучук любой марки;

гексан для хроматографии, ТУ 6—09—1887—77;

бензол, хч, ГОСТ 5955—75;

ацетон, чда, ГОСТ 2603—79;

---

[1] Методика подготовлена Дзержинским филиалом НИИОГаза (М. И. Нововковская, Ю. К. Шапошников).

чашка выпарительная фарфоровая № 6 емкостью 250 мл, ГОСТ 9147—80Е; мерный цилиндр емкостью 100 мл, цена деления 1 мл, ГОСТ 1770—74.

4. Подготовка и проведение измерений.

Отбор проб

Пробы производственных газовых выбросов для анализа углеводородов отбираются из вентиляционных систем или на производственных площадках в стеклянные газовые пипетки емкостью около 1 л или шприцем емкостью 1—2 мл. При этом измеряются температура и давление газовых выбросов.

Для уменьшения влияния адсорбции углеводородов стенками газовой пипетки через нее аспирируют 8—10-кратный объем анализируемого воздуха со скоростью до 1 л/мин. Подобный многократный обмен анализируемого газа проводят также со шприцем. После отбора проб резиновые шланги, надетые на концевые трубки газовых пипеток, закрывают стеклянными заглушками. Проба исследуемого воздуха в газовых пипетках хранится при нормальных условиях не более суток.

Приготовление колонки

При газохроматографическом определении суммарной концентрации углеводородов колонка, заполненная инертным носителем, служит для сглаживания колебаний потока газа-носителя.

Условия хроматографирования:

кварц (зернение 0,25—0,5 мм) 10 мл;

силоксановый каучук любой марки 0,1—0,2 % массы кварца;

температура термостата колонки 100 °С;

температура испарителя 200°С;

расход газа-носителя воздуха 30 мл/мин;

расход водорода на детектор 30 мл/мин;

расход воздуха на детектор 200 мл/мин;

объем пробы паровоздушной смеси углеводородов 1 мл;

продолжительность одного определения 60 с.

Хроматограмма суммарных углеводородов при приведенных выше условиях хроматографирования приведена на рис. 24.1.

Требуемый расход газов устанавливают мыльно-пленочным расходомером.

Приготовление наполнителя колонки

Необходимое для заполнения колонки количество кварца взвешивают с погрешностью $\pm 0{,}01$ г и помещают в выпарительную чашку. Необходимое количество неподвижной жидкой фазы взвешивают с погрешностью $\pm 0{,}001$ г и растворяют в ацетоне. Объем растворителя должен быть таким, чтобы весь твердый носитель был покрыт раствором жидкой фазы в ацетоне. Затем выпарительную чашку с содержимым помещают на песчаную баню, нагретую до температуры (50 ± 10) °С. Испаряют растворитель (ацетон) до сухого состояния насадки, осторожно встряхивая содержимое.

Перед заполнением колонку промывают ацетоном и продувают азотом или

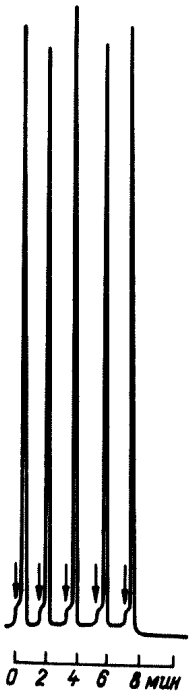


Рис. 24.1. Типичная хроматограмма суммарных углеводородов.

Момент ввода пробы в хроматограф обозначен стрелками.

воздухом. Приготовленный сорбент засыпают в колонку через воронку, постукивая по колонке деревянной палочкой или используя разрежение в колонке, создаваемое вакуумным насосом. Заполненную колонку закрепляют в термостате хроматографа и, не присоединяя к детектору, тренируют продувкой воздуха с расходом 30 мл/мин при 100 °С в течение 8—10 ч. Затем колонку присоединяют к детектору и добиваются установления стабильной нулевой линии на потенциометре при максимальной чувствительности прибора.

Построение градуировочной зависимости

Суммарную концентрацию углеводородов в газовых выбросах определяют по градуировочным зависимостям высот пиков (h мм) от концентрации гексана (мг/м^3) в пересчете на углерод методом абсолютной калибровки. Градуировочную зависимость строят в соответствии с МИ 137—77 «Методикой по нормированию метрологических характеристик, градуировке, поверке хроматографических приборов универсального назначения и оценке точности результатов хроматографических измерений».

Готовят шесть-десять градуировочных смесей гексана или бензола с воздухом (с погрешностью не более 5 %) в предполагаемом диапазоне измерения концентраций в исследуемых пробах и хроматографируют каждую смесь не менее 10 раз. Объем вводимой в хроматограф градуировочной смеси — 1 мл. Приготовление градуировочных смесей гексана с воздухом проводится статическим методом в бутыли, объем которой определен с погрешностью не более 5 %. Бутыль герметично закрывают пришлифованной пробкой с

отводом диаметром 7—10 мм, длиной 30—50 мм. Отвод резиновой трубкой соединяется с заглушкой с промежутком 5—7, мм между концом отвода и заглушкой.

Объем бутыли определяют исходя из массы дистиллированной воды, заливаемой в бутыль, и плотности воды, принимаемой за единицу.

Гексан вводят в бутыль в тонкостенной ампуле, закрытой заглушкой. Ампула разбивается при встряхивании о стенки бутыли. Количество гексана в бутыли определяют по разности взвешивания ампулы пустой и с гексаном.

Гексан используется в качестве вещества для градуировки хроматографа при определении суммы алифатических углеводородов C_1 — C_8, а бензол — при определении суммы ароматических углеводородов C_6 — C_8, а если имеются те и другие, то вещество для градуировки определяется по преобладающему компоненту.

По истечении 2—3 ч приготовленная градуировочная смесь анализируется при указанных выше условиях хроматографирования. Периодическую проверку правильности градуировочной зависимости проводят раз в месяц согласно МИ 137—77.

Анализ проб

Пробу исследуемого воздуха в количестве 1 мл вводят в хроматограф шприцем, предварительно промыв шприц исследуемым воздухом. Герметичность шприца проверяют визуально следующим способом: в шприц набирают воздух, отверстие иглы заглушают прокладкой, и на место соединения головки иглы с металлическим наконечником шприца наносят мыльную пену. Если при перемещении поршня образуются мыльные пузыри, то шприц негерметичен и необходимо плотнее насадить головку иглы на конус шприца.

Сигнал ПИД на сумму углеводородов выходит на хроматограмме одним узким пиком с временем удерживания 13 с. Каждую пробу хроматографируют пять раз. Измеряют высоты пиков и за результат принимают среднее арифметическое значение.

5. Обработка результатов измерений. Концентрацию гексана или бензола (С мг/м^3) в градуировочной смеси в пересчете на углерод вычисляют по формуле:

$$C = \frac{12mn}{MV} \cdot 1000, \qquad (1)$$

где m — навеска гексана или бензола, мг;

n — число атомов углерода в молекуле гексана или бензола;

V — объем бутыли, л;

M — относительная молекулярная масса гексана или бензола, а. е. м.

Суммарную концентрацию углеводородов (С мг/м^3) в пересчете на углерод в пробе анализируемого воздуха при нормальных условиях определяют по градуировочной зависимости высот пиков от концентрации гексана или бензола в градуировочной смеси.

Расчет суммарной концентрации углеводородов в выбросах (С′ мг/м^3) в пересчете на углерод проводят по формуле

$$C' = C/\alpha, \qquad (2)$$

где C — суммарная концентрация углеводородов, определенная по градуировочному графику, мг/м^3; α — коэффициент, рассчитанный по формуле

$$\alpha = \frac{273P}{760\,(273+t)}, \qquad (3)$$

где P — атмосферное давление, мм рт. ст.;

t — температура в месте отбора пробы, °С.

Оценка погрешностей измерений суммарной концентрации углеводородов проведена при числе измерений $n=5$ и принятой доверительной вероятности $p=0{,}95$ (ГОСТ 8.207—76, ГОСТ 12.1.016—79) в диапазоне измерений 50—30 000 мг/м^3; доверительные границы случайной погрешности $\pm 5\,\%$; границы суммы неисключенных систематических погрешностей $\pm 7\,\%$.

За результат анализа принимается среднее арифметическое значение пяти параллельных измерений. Относительная суммарная погрешность измерения при принятой доверительной вероятности $p=0{,}95$ равна $\pm 10\,\%$.

6. Техника безопасности. Алифатические и ароматические углеводороды C_1—C_8 вызывают изменения крови и кроветворных органов.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны углеводородов алифатических предельных C_1 — C_{10} (в пересчете на углерод) согласно ГОСТ 12.1.005—76 составляет 300 мг/м^3. Углеводороды C_1 — C_{10} согласно ГОСТ 12.1.007—76 относятся к 4-му классу опасности.

Отбор проб производственных газовых выбросов должен проводиться с учетом инструкций по безопасности труда, действующих на предприятии.

Анализ выполняется в соответствии с «Основными правилами безопасной работы в химической лаборатории» и инструкциями по эксплуатации газового хроматографа.

25. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЗООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентрации газообразных соединений фтора в организованных промышленных выбросах предприятий.

Метод применим для определения в промышленных выбросах концентраций фтористых соединений в диапазоне 0,5—500 мг/нм^3 при температуре не выше 200 °С. Погрешность не превышает $\pm 15\,\%$.

2. Метод измерения. Метод основан на выделении газообразных фтористых соединений из отходящих газов путем их сорбции водным раствором NaOH, нанесенным на фторопластовый носитель, и дальнейшем определении ионов

[1] Методика подготовлена Запорожским филиалом НИИОГаза (А. И. Денисенко, З. Г. Сашевская, Т. И. Фунтова), НИУИФ (П. М. Зайцев, А. Н. Бужин).

фтора потенциометрическим методом с использованием фторид-селективного электрода.

Определению мешают: Al^{+3}, Ta^{+5}, Be^{+2}, Fe^{+3}, W^{+6}, Mo^{+6}, ZnO_2^{+2}. Мешающее влияние этих ионов устраняется прибавлением в анализируемый раствор цитратного буфера. Незначительное влияние оказывают большие количества неионных веществ: глюкозы, мочевины. Ион SiO_3^{-2} не оказывает заметного влияния на результат анализа при 65-кратном избытке по отношению к фторид-иону. Определению не мешают K^+, Na^+, CH_3COO^-, NO_3^-, Cl^-, SO_4^{-2}, HCO^-, PO_4^{-3}, при 100-кратном избытке.

3. Средства измерения, реактивы, материалы:

высокоомный pH-метр, ГОСТ 16454—79;

электрод фторидный ЭЕ-У1, ТУ 48—1301—61—78;

электрод вспомогательный поточный хлорсеребряный ЭВЛ-1М3, ТУ 25.05.2181—77;

весы лабораторные, погрешность взвешивания ±0,0002 г, ГОСТ 24104—80Е;

меры массы, ГОСТ 7328—82Е;

магнитная мешалка типа ММ-2 или аналогичная;

водоструйный насос типа насоса Вентцеля или аналогичный;

натрия гидрат окиси, хч, ГОСТ 4328—77;

натрий фтористый, хч или чда, ГОСТ 4463—76;

натрий хлористый, чда или хч, ГОСТ 4233—77;

кислота уксусная (ледяная), хч или чда, ГОСТ 61—75;

кислота лимонная, чда, ГОСТ 22280—76;

кислота соляная, хч, концентрированная, ГОСТ 3118—77;

спирт этиловый ректифицированный технический, ГОСТ 18300—72;

фенолфталеин (индикатор), ГОСТ 5850—72, 1 %-ный спиртовый раствор;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;

колбы мерные емкостью 50, 100, 200, 500, 1000 $см^3$, ГОСТ 1770—74;

колба Бунзена емкостью 500 $см^3$;

пипетки мерные емкостью 1, 2, 5, 10, 20 $см^3$, ГОСТ 20292—74Е;

банки полиэтиленовые емкостью 250, 500 и 1000 $см^3$;

побудитель расхода;

термометр ртутный лабораторный, ГОСТ 215—73Е;

трубки резиновые технические, внутренний диаметр 5—8 мм, ГОСТ 5496—78;

пробки резиновые, ГОСТ 7852—76;

U-образный манометр;

реометр, ГОСТ 9932—75Е.

Вспомогательные устройства

Пробоотборник специальной конструкции (рис. 25.1 и 25.2) состоит из цилиндрического корпуса *5* с резьбой на концах, двух завинчивающихся крышек с трубками *2, 6*. Крышка с короткой трубкой — на входе газа, с длинной трубкой — на выходе. На короткую трубку напрессована загнутая (90°) фторопластовая трубка *1*. Крышки пробоотборника имеют кольцевые прокладки

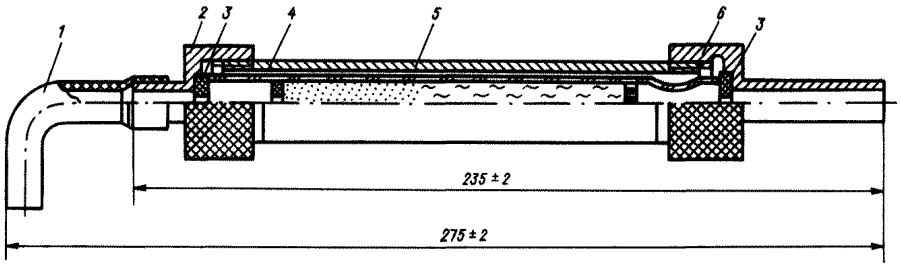


Рис. 25.1. Пробоотборник.

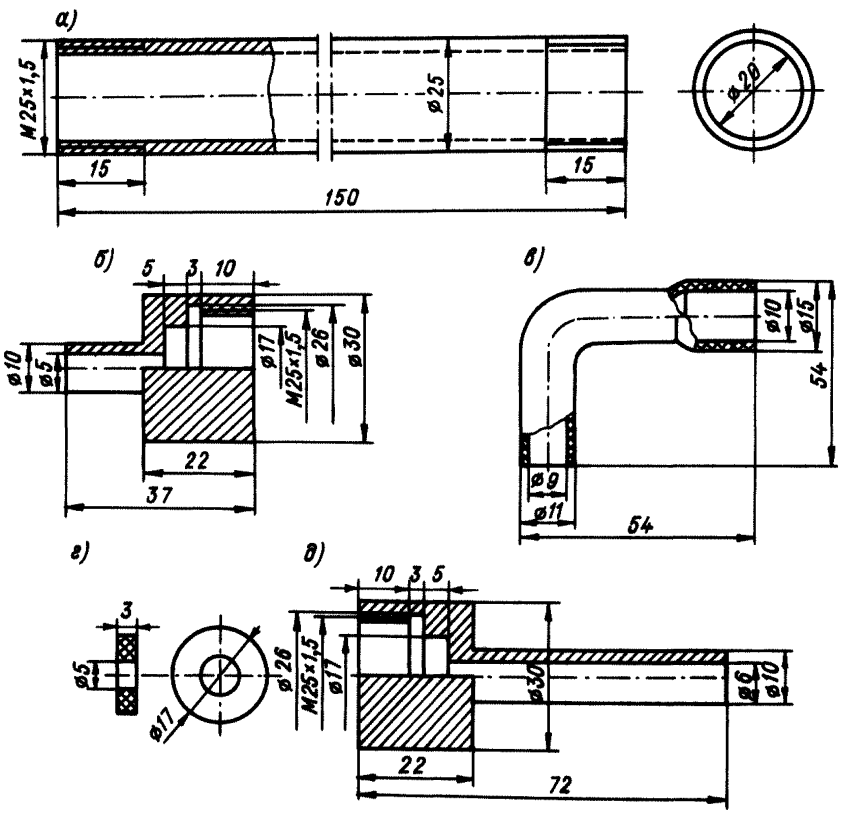


Рис. 25.2. Деталировка пробоотборника.

а — корпус, *б* — верхняя крышка, *в* — фторопластовая трубка, *г* — прокладка, *д* — нижняя крышка.

3 из вакуумной резины для создания плотного контакта между крышкой и кассетой *4* пробоотборника. Материал корпуса и крышек — нержавеющая сталь типа 12Х18Н9Т.

Цилиндрическая кассета (рис. 25.3) состоит из стеклянного цилиндра *2* с зауженным участком в нижней части, фторопластовой пробки *1*, резиновой прокладки *3*. Фторопластовую пробку помещают в нижнюю часть кассеты, диаметр пробки равен внутреннему диаметру кассеты, толщина 3—4 мм. В пробке равномерно распределены 40—60 отверстий диаметром 0,2—0,3 мм. Кассету набивают на 3/4 ее объема фторопластовой стружкой и на 1/4 — фторопластовой крошкой диаметром 1—2 мм. Такое соотношение обеспечивает достаточную поверхность контакта, полноту извлечения фторидов и оптимальное сопротивление кассеты 5—10 мм рт. ст.

Стружку для набивки получают путем обработки фторопластового прутка на токарном станке подрезным резцом. Углы заточки подрезного резца $\gamma=40°$, $\alpha=58°$, $\mu=58°$, плоская фаска $\nu=0$. Радиус канавки 3—5 мм, глубина резания 0,2 мм, подача 0,15 мм. Крошку получают опиливанием прутка напильником. В верхнюю часть кассеты для предотвращения выпадения фторопластовой крошки и произвольного вытекания жидкого наполнителя помещают прокладку, выполненную из вакуумной резины с центральным отверстием 1,5—2,0 мм. Диаметр резиновой прокладки на 2,0—2,5 мм больше внутреннего диаметра кассеты, толщина 4—5 мм.

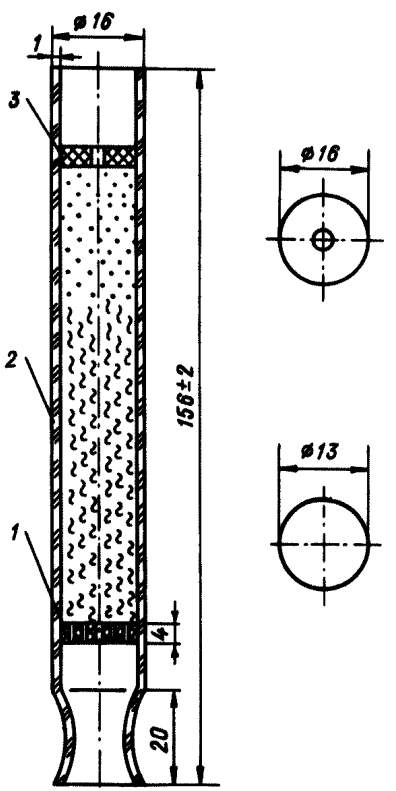


Рис. 25.3. Сменная кассета.

Промыватель сменных кассет (рис. 25.4) состоит из стаканчика *1*, в который с помощью резиновой пробки *2* вставляется стеклянная трубка *3* с внутренним диаметром $d=2$ мм, а сверху в пробку вставляется кассета *4*. Верхний конец кассеты также с помощью резиновой пробки *2* соединяется с шарообразным сосудом *5*, имеющим в верхней части отверстие для подключения вакуумного насоса. Шарообразный сосуд с помощью резинового шланга подсоединяется к трехходовому крану *6*, одно отверстие которого сообщается с атмосферой, а другое с водоструйным насосом.

4. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Стандартный раствор фторида натрия концентрацией 0,1 моль/л готовят следующим образом: в мерную колбу емкостью 1000 см^3 помещают 4,199 г NaF, предварительно высушенного до постоянной массы при 105 °С, растворяют в 400 см^3 дистиллированной воды, приливают 500 см^3 буферного раствора и доводят объем до метки дистиллированной водой. Этот раствор имеет величину pF=1 (массовая концентрация 1,9 г/дм^3 фторида). Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде с плотно закрытой пробкой. Срок хранения до 6 мес.

Приготовление рабочих стандартных растворов фтористого натрия концентрацией 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001 моль/л.

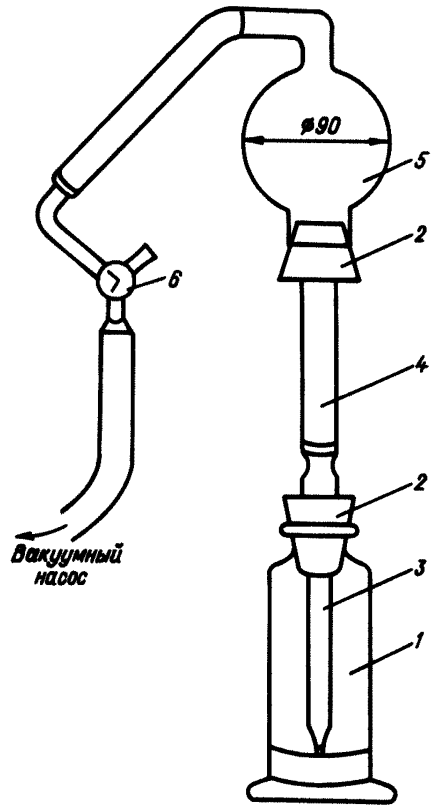


Рис. 25.4. Промыватель сменных кассет.

Для приготовления раствора концентрацией 0,01 моль/л фтористого натрия 10 $см^3$ основного стандарта переносят в мерную колбу емкостью 100 $см^3$, прибавляют 50 $см^3$ буферного раствора и доводят дистиллированной водой до метки. Этот раствор имеет величину pF=2 (массовая концентрация 190 $мг/дм^3$).

Аналогично готовят остальные рабочие стандартные растворы фтористого натрия.

Для приготовления цитратного буферного раствора 60 г хлористого натрия растворяют в 600 $см^3$ дистиллированной воды, после чего добавляют 50 $см^3$ уксусной кислоты, 21 г лимонной кислоты, 45 г гидрата окиси натрия и доводят дистиллированной водой до 1000 $см^3$. При этом должен получиться раствор с pH=6, проверяют потенциометрически. Срок хранения до 3 мес.

Для приготовления 50 %-ного поглотительного раствора гидрата окиси натрия. 50 г гидрата окиси натрия растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды, охлаждают и переносят в плотно закрытую полиэтиленовую банку. Срок хранения — 10 сут.

Построение градуировочной зависимости

В стакан емкостью 50 $см^3$ наливают 20—30 $см^3$ стандартного раствора, погружают электроды в раствор и при постоянном перемешивании производят замер ЭДС. Замеры производят путем перехода от растворов низких концентраций к растворам высоких концентраций. Перед погружением электродов в новый раствор их тщательно промывают большим количеством дистиллированной воды и осушают фильтровальной бумагой. При температурах окружающего воздуха, отличающихся от (20±5) °С производят термостатирование ячейки. По полученным данным строят градуировочную зависимость на бумаге с полулогарифмической сеткой, откладывая по оси абсцисс величину pF стандартных растворов в г-моль, а по оси ординат — значение потенциалов в мВ (милливольтах).

Градуировочную зависимость следует проверять каждый раз перед работой по двум-трем точкам рабочих стандартных растворов. При построении градуировочной зависимости проверяют также правильность работы фторидного электрода: крутизна характеристики электрода должна быть в пределах (53±3) мВ. Если такая зависимость значения потенциала от значения pF не соблюдается, то фторидный электрод следует регенерировать вымачиванием в растворе фтористого натрия концентрацией 0,001 моль/л в течение суток, а затем тщательно отмыть дистиллированной водой. Фторид-селективный электрод работоспособен в интервале от 1×10^{-1} до 1×10^{-5} г-моль/$дм^3$.

Отбор проб

Перед отбором пробы газа кассету с твердым носителем заполняют жидким поглотителем. Для этого в горловину колбы Бунзена, соединенной с водоструйным насосом, вставляют резиновую пробку с кассетой. Включают водоструйный насос и пипеткой вносят в кассету через отверстие в резиновой прокладке 0,5 $см^3$ 50 %-ного раствора гидрата окиси натрия. Кассету закрывают с двух сторон резиновыми пробками. Заполненные кассеты хранят и транспор-

тируют только в вертикальном положении, причем входная часть кассеты должна быть направлена вверх.

В месте отбора проб приваривают штуцер внутренним диаметром 45 мм, длиной 40 мм.

Пробоотборник с кассетой через штуцер *2* вводят внутрь газохода *3* так, чтобы носик патрона располагался по ходу газа, и посредством резиновой пробки *4* фиксируют в таком положении. С помощью резиновых шлангов пробоотборник подсоединяют к побудителю расхода. В пробоотборный тракт монтируют термометр *6*, манометр *7*, реометр *8* (рис. 25.5).

До ввода пробоотборника в газоход проверяют его герметичность. Для этого устанавливают по реометру расход газа 0,5—2 л/мин и закрывают носик пробоотборника. При этом показание реометра должно стать нулевым. В течение отбора пробы расход газа поддерживают постоянным.

Пробоотборник выдерживают в газоходе 5—7 мин для принятия температуры газа, затем открывают зажим *5* и отбирают пробу. Отбор ведут при расходе 0,5—4 л/мин. Отбираемый объем газа должен обеспечить содержание фторидов в анализируемой пробе 0,005—50 мг. Для газов, содержащих 0,5—500 мг/км^3 фторидов, следует отобрать не менее 5 л.

Для запыленных газов необходимо применять фильтры АФА-ВП, что предотвращает попадание пыли в поглотительную кассету. Фильтр АФА помещают на конец короткой трубки пробоотборника и фиксируют загнутой фторопластовой трубочкой, надевая ее на конец пробоотборника.

В течение отбора фиксируют и заносят в журнал расход газа по шкале реометра, разрежение у реометра, температуру газа у реометра, атмосферное давление и продолжительность отбора пробы.

После отбора пробы газа кассету подсоединяют к системе промывки, (см. рис. 25.4). Готовят промывную жидкость. Для этого в колбу емкостью 25 см^3 вносят 0,9 см^3 концентрированной соляной кислоты и 12,5 см^3 цитратного буферного раствора. Доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Приготовленный раствор переносят в нижний стакан промывателя. Собирают установку, как показано на рис. 25.5. Включают водоструйный насос и при помощи трехходового крана *6* соединяют вакуумный насос с шарообразной емкостью *5*. Под действием вакуума промывная жид-

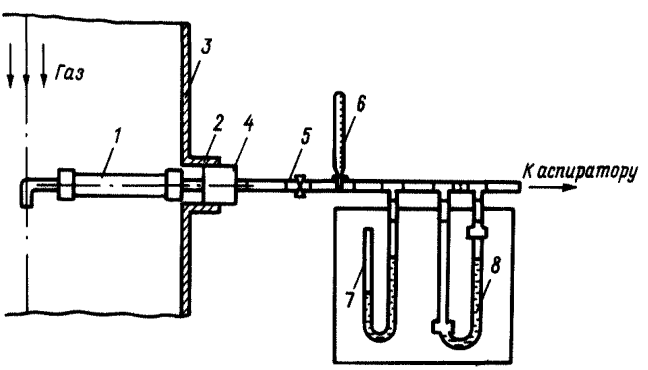


Рис. 25.5. Схема пробоотбора.

кость из стаканчика *1* переходит через кассету *4*, подсоединенную с помощью резиновых пробок *2*, в емкость. Затем соединяют емкость *5* с помощью трехходового крана с атмосферой. При этом промывная жидкость из емкости пройдет через кассету в стаканчик *1*. Повторяют эти операции 10 раз.

Полученный после промывания кассеты раствор переносят в стакан емкостью 50 мл и замеряют ЭДС, как указано при построении градуировочной зависимости. По значению ЭДС на градуировочной зависимости находят концентрацию фторид-иона (моль/дм^3), при этом учитывают значение ЭДС холостой пробы, содержащей только гидрат окиси натрия в том же количестве, что и при анализе.

Для подготовки к дальнейшему использованию кассету вставляют в колбу Бунзена, включают водоструйный насос, пропускают 250 см^3 дистиллированной воды, отключают водоструйный насос, вносят 25 мл этилового спирта и затем прокачивают воздух в течение 10—15 мин. После этого кассета готова для нанесения 50 %-ного раствора гидрата окиси натрия.

5. Обработка результатов измерений. Расчет объема отобранного газа производится по формуле

$$V_0 = V_{ш}\tau \frac{273\ (P \pm \Delta P)}{760\ (273 + t)},$$

где V_0 — объем отобранного газа при нормальных условиях ($t = 0$ °С, $P = 760$ мм рт. ст.), л; $V_ш$ — объемный расход отбора пробы по шкале реометра, л/мин; τ — продолжительность отбора, мин; P — атмосферное давление, мм рт. ст.; ΔP — избыточное давление (разрежение) у реометра, мм рт. ст.; t — температура газа у реометра, °С.

Концентрацию фтористого водорода (C г/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = 20 \frac{C' V_1}{V_0},$$

где C' — концентрация фторид-иона, найденная по градуировочной зависимости, моль/дм^3; (с учетом холостой пробы); V_0 — объем отобранного газа при нормальных условиях (0 °С, 760 мм рт. ст.), дм^3; 20 — молярная масса эквивалента фтористого водорода, г/моль; V_1 — объем анализируемого раствора, полученного после промывания кассеты: $V_1 = V_2 + V_3$, см^3; V_2 — объем промывной жидкости, см^3; V_3 — объем жидкого поглотителя, см^3.

6. Техника безопасности. При выполнении инструментальных замеров по определению концентрации газообразных соединений фтора в промышленных выбросах соблюдаются следующие требования:

используются спецодежда, спецобувь и предохранительные приспособления;

замеры осуществляются на специально оборудованных рабочих местах — площадках шириной не менее 0,8 м, длиной не менее 1 м; при расположении места отбора выше нулевой отметки на площадке предусматривается ограждение высотой не менее 1 м;

замеры на свечах и дымовых трубах осуществляются в соответствии с требованиями техники безопасности при работе на высоте;

участки газоходов, на которых проводятся замеры, теплоизолируются, если температура стенок выше 45 °С;

приготовление растворов и проведение химических анализов осуществляется в соответствии с «Основными правилами безопасной работы в химических лабораториях»;

лабораторные помещения, в которых выполняется химический анализ фтористых соединений, должны быть оборудованы вентиляционными системами, (ГОСТ 12.4.021—75), обеспечивающими чистоту воздуха рабочей зоны согласно требованиям ГОСТ 12.1.005—76.

26. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ВЫБРОСАХ АЛЮМИНИЕВЫХ ЗАВОДОВ[1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентрации фтористого водорода в организованных выбросах алюминиевых заводов. Диапазон измеряемых концентраций 0,03—50 мг/м^3. Возможно применение методики при аварийных выбросах с концентрацией до 2000 мг/м^3. Погрешность не превышает ±25 %.

2. Метод измерения. Метод основан на фазовом разделении фтористых соединений при прокачивании газового потока последовательно через патрон с фильтром из фторопластовой стружки и через поглотительные приборы с водой или поглотительным раствором (если отбор производится при отрицательных температурах).

Для определения содержания газообразных фторидов растворы из поглотительных приборов анализируются фотометрически лантанализаринкомплексоновым методом, заключающимся во взаимодействии пурпурного ализаринкомплексоната лантана с фторид-ионами, в результате чего образуется соединение синего цвета. Интенсивность окраски последнего пропорциональна концентрации фторид-ионов.

Определению мешают ионы алюминия и не мешают десятикратный избыток ионов сульфата, сульфита, карбоната, бикарбоната, пятикратный избыток фосфат-иона. Влияние ионов алюминия устраняют в процессе отбора проб, устанавливая перед поглотительными приборами патрон с фильтром.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

фотоэлектроколориметр ФЭК-56 или аналогичный, ГОСТ 12083—78;

весы лабораторные, погрешность взвешивания ±0,0002 г, ГОСТ 24104—80Е;

побудитель расхода;

манометр, ГОСТ 2405—80;

термометр лабораторный, ГОСТ 315—73Е;

---

[1] Методика подготовлена Всесоюзным научно-исследовательским и проектным институтом алюминиевой магниевой электродной промышленности (ВАМИ) (Г. И. Ильинская, Н. А. Ершова, В. С. Буркат, В. А. Баевский).

секундомер, ГОСТ 5072—79;

барометр, ГОСТ 23696—79;

колбы мерные, ГОСТ 1770—74;

пипетки, ГОСТ 20292—74Е;

патрон для внутренней фильтрации из полиэтилена или фторопласта (рис. 26.1);

патронодержатель (рис. 26.2);

пробоотборная трубка из меди, ГОСТ 859—74 (для контрольных замеров рекомендуется использовать полиэтиленовые (температура газа менее 80 °С) и фторопластовые пробоотборные трубки (температура газа более 80 °С) либо медные трубки с никелированной поверхностью);

обогреваемый патрон (рис. 26.3) (при отсутствии резистора марки ПЭ-15 1—70 изготовляют самодельный электрообогреватель, например, в виде керамической или фторопластовой трубки с витками проволоки общего сопротивления 1—2 Ом, обеспечивающий нагрев воздуха внутри патрона во время прокачивания газа с расходом 1,5—2,5 $дм^3$/мин до 160—180 °С. Трубку с проволокой электроизолируют и закрывают кожухом в соответствии с рис. 26.3);

реометр с градуированной диафрагмой (рис. 26.4);

волокно фторин;

фторопластовая стружка, ширина 0,5 мм, толщина не более 0,1 мм;

поглотительные приборы (рис. 26.5);

ловушки для капель (рис. 26.6);

стальная трубка, внутренний диаметр 50 мм, длина 40 мм, ГОСТ 380—71;

стальной пруток, диаметр 10—12 мм, длина 500 мм, ГОСТ 380—71;

натрий фтористый, чда, ГОСТ 4463—76;

глицерин, ч, ГОСТ 6259—75;

натрий уксуснокислый трехводный, чда, ГОСТ 199—78;

кислота ледяная уксусная, хч, ГОСТ 61—75;

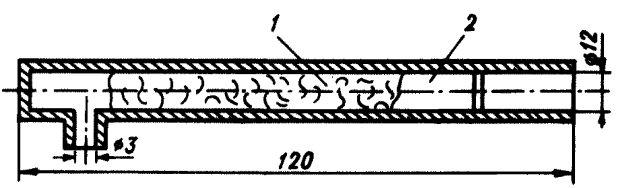


Рис. 26.1. Пробоотборный патрон с тампонами из фторопластовой стружки (*1*) и из волокна фторин (*2*).

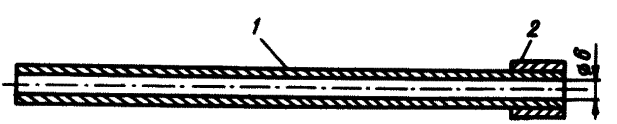


Рис. 26.2. Патронодержатель.

1 — медная трубка, *2* — резиновая трубка.

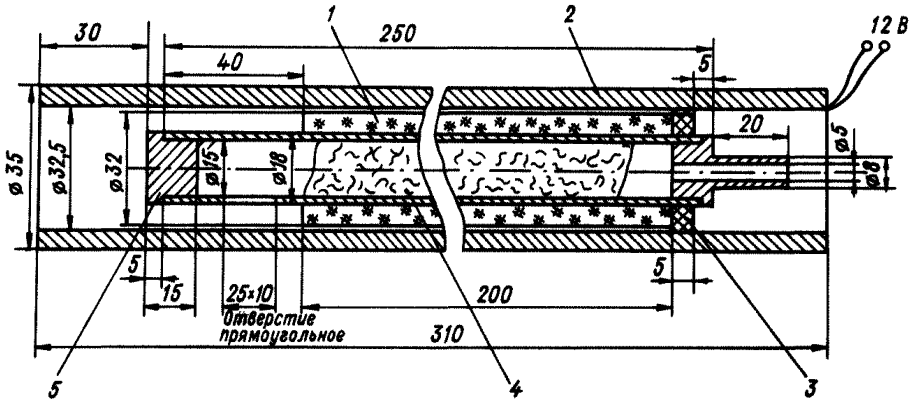


Рис. 26.3. Обогреваемый патрон.

1 — резистор ПЭ-150 1-70; *2* — направляющая трубка из листового железа; *3* — уплотнительная трубка; *4* — фторопластовая трубка; *5* — фторопластовая пробка.

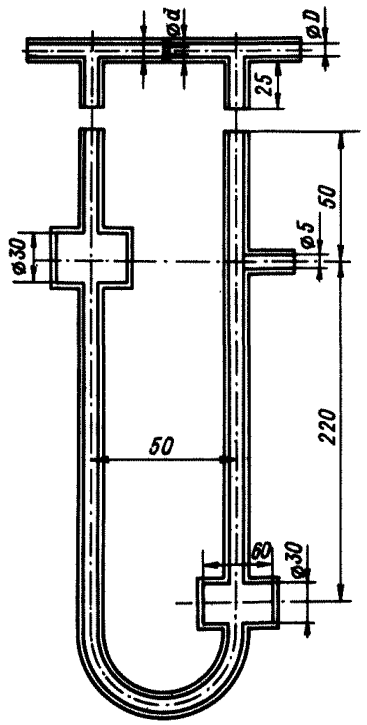


Рис. 26.4. Реометр с градуировочной диафрагмой.

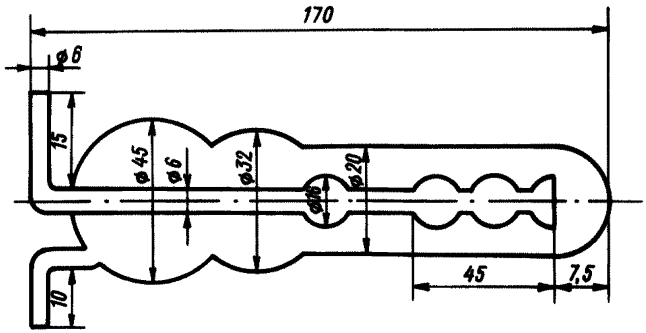


Рис. 26.5. Поглотитель Рыхтера.

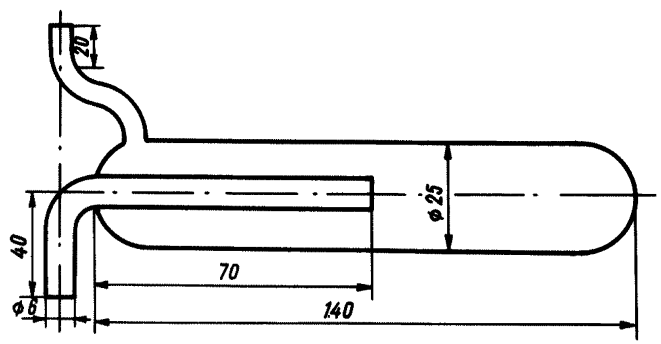


Рис. 26.6. Ловушка для капель.

ализаринкомплексон (1,2-диоксиантрахинон-3-метиламиндиуксусной кислоты), ТУ 6—09—05—489—76;

аммиак водный, чда, ГОСТ 3760—79;

азотнокислый лантан шестиводный, МРТУ 6—09—3196—73;

этиленгликоль, ч, ГОСТ 10164—75;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

4. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Стандартные растворы фторид-ионов приготавливают следующим образом.

Раствор А: 0,221 г натрия фтористого растворяют в 1000 см^3 воды; 1 см^3 раствора А содержит 0,1 мг фторид-иона.

Раствор Б: 50 см^3 А отбирают пипеткой в мерную колбу емкостью 500 см^3, доливают водой до метки и перемешивают; 1 см^3 раствора Б содержит 0,01 мг фторид-иона.

Раствор В: 50 см^3 раствора Б отбирают пипеткой в мерную колбу емкостью 500 см^3, доливают водой до метки и перемешивают; 1 см^3 раствора В содержит 0,001 мг фторид-иона.

Приготовленные растворы хранят в полиэтиленовой посуде.

Для приготовления буферного раствора с pH 4,5 следует 60 г трехводного уксуснокислого натрия и 35 $см^3$ уксусной кислоты растворить в 1000 $см^3$ воды.

Для приготовления раствора ализаринкомплексона 0,0167 моль/л 0,643 г реактива растворяют в 1 $см^3$ аммиака водного в стакане емкостью 50 $см^3$, добавляют примерно 40 $см^3$ воды, раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 $см^3$, раствор со стенок стакана смывают водой в мерную колбу, в колбу добавляют 1 $см^3$ уксусной кислоты, быстро перемешивают и доводят до метки водой. Раствор отфильтровывают в сухую колбу.

Для приготовления раствора лантана азотнокислого 0,0167 моль/л 0,72 г реактива растворяют в 100 $см^3$ воды.

Составной реактив приготавливают следующим образом: в мерную колбу емкостью 1000 $см^3$ последовательно вводят при перемешивании после добавления каждого компонента 700 $см^3$ глицерина, 160 $см^3$ буферного раствора, 20 $см^3$ раствора ализаринкомплексона, 20 $см^3$ раствора азотнокислого лантана; объем доводят до метки водой. Через сутки раствор готов для использования. Устойчив длительное время (до 6 мес) при хранении в темном месте.

Если при приготовлении раствора ализаринкомплексона после добавления уксусной кислоты выпадает заметный осадок, в составной реактив вводят более 20 $см^3$ индикатора. Этот объем находят экспериментально. Готовят серию составных растворов с постоянным количеством глицерина (35 $см^3$), буферного раствора (8 $см^3$), раствора азотнокислого лантана (1 $см^3$) и переменным количеством ализаринкомплексона (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 $см^3$) и разбавляют водой до 50 $см^3$ (серия X). В мерные колбы емкостью 50 $см^3$ помещают 20 $см^3$ стандартного раствора В, что соответствует 0,02 мг фторид-иона, 15 $см^3$ приготовленных составных растворов серии X, и разбавляют водой до метки (серия Y). Подобным образом готовят соответствующие растворы сравнения, не содержащие фтора. Оптическая плотность раствора серии Y измеряется в кюветах с толщиной слоя 1 см при длине волны 580—620 нм.

Полученные данные используют для построения кривой насыщения: по оси ординат наносят значения оптических плотностей, а по оси абсцисс — объем раствора индикатора ($см^3$). Находят отношение объема раствора индикатора к взятому объему раствора азотнокислого лантана, при котором наблюдается максимальное значение оптической плотности. Значение отношения покажет, во сколько раз больше нужно взять объем индикатора.

Поглотительный раствор для отбора проб при отрицательных температурах применяют следующий: 60 %-ный водный раствор глицерина или 50 %-ный раствор этиленгликоля (температура замерзания — 40 °С).

Построение градуировочной зависимости

В 9 мерных колб емкостью 50 $см^3$ помещают раствор, содержащий 0,001—0,035 мг фторид-иона, 15 $см^3$ составного раствора, и разбавляют водой до 50 $см^3$. Через 30 мин фотометрируют растворы, содержащие 0,001 мг фторид-иона, в кювете толщиной 5 см, растворы, содержащие 0,005—0,035 мг фторид-иона, в кювете толщиной 1 см в диапазоне длин волн 580—620 нм относительно раствора сравнения, содержащего составной раствор.

Градуировочную зависимость строят по средним значениям из 3 результа-

тов измерений. Результаты наносят на два графика (один для массы фторид-иона менее 0,005 мг, другой — более 0,005 мг; по оси ординат — оптическая плотность; по оси абсцисс — концентрация фторид-иона, мг/50 $см^3$).

Подготовка к отбору проб

Выбирают прямолинейный участок газохода (лучше вертикальный), удаленный от вентилятора и регулирующих устройств; длина участка должна быть не менее 8 диаметров, из них до пересечения газохода, где производятся замеры, не менее 6 диаметров и после него — не менее 2 диаметров.

При отсутствии прямолинейных участков необходимой длины допускается расположить мерное сечение в месте, делящем выбранный для измерения участок в отношении 3:1 в направлении движения воздуха.

На выбранном месте приваривают штуцера и прутки для крепления оборудования. На расстоянии 30—70 мм выше штуцера приваривают стальной пруток.

Для сухих газов с температурой менее 80 °С используют полиэтиленовые патроны, более 80 °С — фторопластовые патроны (рис. 26.1). Патроны предварительно набивают фторопластовой стружкой, а затем вставляют тампон из волокна фторин таким образом, чтобы при прокачивании воздуха с расходом 12—16 $дм^3$/мин сопротивление патрона составляло 10,6—13,3 кПа (80—100 мм рт. ст.).

При отборе проб фтористого водорода из влажных газов используют обогреваемый патрон (рис. 26.3), подогрев применяется для предотвращения поглощения фтористого водорода влагой, конденсирующейся в патроне. При прокачивании воздуха через патрон с расходом 1,5—2,5 $дм^3$/мин температура внутри патрона должна быть 160—180 ° С.

Отбор проб сухих газов

Собирают схему пробоотбора (рис. 26.7). Для этого фильтровальный патрон соединяют с пробоотборной трубкой, к которой подсоединяют гирлянду, состоящую из трех поглотительных приборов и ловушки. Чтобы исключить поглощение фтористого водорода резиновым шлангом, поглотительные приборы, пробоотборная трубка и ловушка соединяются встык.

Проверяют герметичность собранной схемы, устанавливают расход отбора 2—5 $дм^3$/мин и разрежение 13,3—26,6 кПа (100—200 мм рт. ст.). Герметичность проверяют следующим образом: до ввода патрона с патронодержателем в газоход устанавливают расход газа 2—5 $дм^3$/мин по реометру, закрывают носик патрона; если через некоторое время пузырьки воздуха в поглотителях перестанут выделяться, система герметична.

Фильтровальный патрон с патронодержателем помещают в газоход так, чтобы входное отверстие патрона располагалось по ходу газа (в этом случае в патрон попадает меньше пыли). В течение отбора пробы расход газа, разрежение у реометра поддерживают постоянными с помощью зажима, установленного перед реометром.

Фиксируют и заносят в журнал расход газа по шкале реометра, разрежение у реометра, температура газа у реометра, давление и время отбора пробы.

По окончании отбора отсоединяют поглотительные приборы, которые

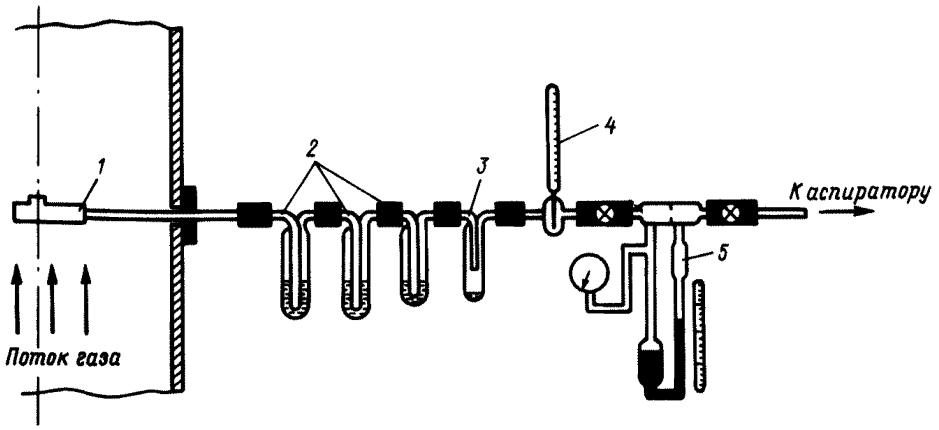


Рис. 26.7. Схема отбора проб для определения концентрации фтористого водорода.

1 — фильтрующий патрон, *2* — поглотители, *3* — ловушка, *4* — термометр, *5* — реометр с вакуумметром.

закрывают заглушками для предотвращения попадания фтористого водорода из наружного воздуха.

Отбор проб влажных газов

Собирают схему пробоотбора (рис. 26.8). Для этого соединяют встык пробоотборник (обогреваемый патрон), три поглотительных прибора, первый из которых соединяется с патрубком пробоотборника, ловушку и реометр.

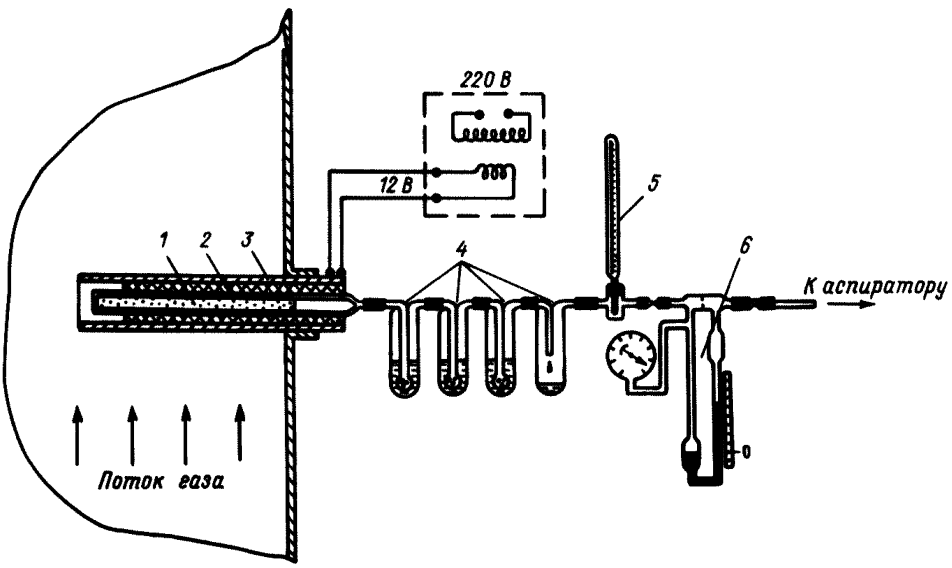


Рис. 26.8. Схема отбора проб влажных газов.

1 — фторопластовая трубка с набивкой, *2* — электрообогреватель, *3* — кожух, *4* — поглотительные приборы, *5* — термометр, *6* — реометр с вакуумметром.

Включают обогрев и устанавливают необходимую температуру пробоотборника. Проверяют герметичность схемы, устанавливают расход при отборе 0,5—2,5 дм^3/мин и разрежение 3,3—26,6 кПа (100—200 мм рт. ст.).

Все остальные операции проводят так же, как при отборе проб сухих газов.

Анализ проб

Раствор из поглотительных приборов переносят в мерные колбы емкостью 100—1000 см^3 в зависимости от концентрации, поглотительные приборы не менее трех раз промывают небольшими порциями дистиллированной воды, промывные воды собирают в те же мерные колбы. Объем раствора в колбах водой доводят до метки.

В мерные колбы емкостью 50 см^3 отбирают аликвоты раствора, приливают по 15 см^3 составного раствора, разбавляют водой до 50 см^3. Через 30 мин фотометрируют, как описано выше, розовые растворы в кювете толщиной 5 см, фиолетовые — 1 см.

Если содержание фторид-иона в пробе меньше 0,005 мг, то в каждый поглотительный прибор добавляют по 5 мл составного раствора. После перемешивания растворов в поглотительных приборах растворы переносят в колбу емкостью 50 см^3, поглотительные приборы промывают малыми порциями воды, раствор в колбе разбавляют водой до 50 см^3, через 30 мин его фотометрируют, как описано выше.

При отборе проб с помощью поглотительных растворов, содержащих глицерин или этиленгликоль, в раствор сравнения необходимо ввести такой же объем поглотительного раствора, какой содержится в аликвотной части. Этот объем ($V_г$ см^3) можно рассчитать следующим образом:

$$V_г = \frac{V_1 V_2}{V},$$

где V_1 — объем поглотительного раствора, используемый для отбора проб (обычно 15—20 см^3); V — общий объем раствора пробы; V_2 — аликвота раствора.

5. Обработка результатов измерений. Объем газовой пробы (V_0 дм^3) при нормальных условиях (0 °С, 760 мм рт. ст.) рассчитывается по формуле:

$$V_0 = V\tau \frac{273\ (P \pm \Delta P)}{760\ (273 + t)},$$

где V — расход газа по шкале реометра, дм^3/мин; τ — время отбора пробы, мин; P — атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.); ΔP — избыточное давление (разрежение) у реометра, кПа (мм рт. ст.); t — температура газа у реометра, °С.

Масса фтористого водорода в отобранной пробе (m мг):

$$m = \frac{1{,}05aV}{V_1 \cdot 1000},$$

где a — масса фторид-иона, найденная по градуировочному графику, мкг; V — общий объем раствора пробы, см^3; V_1 — аликвота раствора, см^3. 1,05 — коэффициент пересчета массы фторид-иона на массу фтористого водорода.

Массовая концентрация фтористого водорода в газе (C мг/м^3):

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V_0},$$

За результат принимают среднее значение не менее чем двух параллельных измерений.

27. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ТВЕРДЫХ ФТОРИДОВ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ВЫБРОСАХ АЛЮМИНИЕВЫХ ЗАВОДОВ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентрации солей фтористоводородной кислоты в пересчете на фторид-ион в организованных промышленных выбросах алюминиевых заводов. Диапазон измеряемых концентраций 0,15—25 мг/м^3. Применение методики возможно при аварийных выбросах с концентрацией до 2000 мг/м^3. Погрешность не превышает ± 20 %.

2. Метод измерения. Твердофазные компоненты отходящих газов, отобранные в газоходе на фторопластовую стружку, подвергают щелочной обработке при нагревании на песчаной бане до 150 °С, затем фотометрически определяют фторид-ионы по реакции обесцвечивания комплекса циркония с индикатором метилтимоловым синим.

Определению фторидов не мешает пятикратный избыток карбонатов магния, кальция, железа, алюминия, пятнадцатикратный избыток сульфатов. В присутствии фосфатов измерение следует производить в течение 15 мин после добавления реагентов.

3. Средства измерения, реактивы, материалы:

фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56, ФЭК-60 или аналогичный, ГОСТ 12083—78;

весы лабораторные с погрешностью взвешивания 0,0002 г, ГОСТ 24104—80Е;

меры массы, ГОСТ 7328—82Е;

манометр, ГОСТ 2405—80;

термометр лабораторный, диапазон измерения 0—100 °С, ГОСТ 215—73Е;

секундомер, ГОСТ 5072—79;

барометр, ГОСТ 23696—79;

колбы мерные, ГОСТ 1770—74;

пипетки, ГОСТ 20292—74Е;

патрон для внутренней фильтрации из полиэтилена или фторопласта (см. рис. 26.1);

---

[1] Методика подготовлена ВАМИ (Г. И. Ильинская, Н. А. Ершова, В. С. Буркат, В. А. Баевский).

патронодержатель (см. рис. 26.2);
реометр с градуированной диафрагмой (см. рис. 26.4);
побудитель расхода газа;
волокно фторин;
фторопластовая стружка, ширина 0,5 мм, толщина не более 0,1 мм;
стальная трубка, внутренний диаметр 50 мм, длина 40 мм, ГОСТ 380—71;
чашки выпарительные с носиком № 1, ГОСТ 9147—80Е;
зажимы;
двухходовые краны, ГОСТ 7995—80Е;
барий хлористый, хч, ГОСТ 4108—72, 10 % раствор;
кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77, концентрация 1 и 2 моль/л;
хлорокись циркония шестиводная, ГОСТ 5696—74;
натрий фтористый, хч, ГОСТ 4663—76;
индикатор метилтимоловый синий, ГОСТ 4517—75;
натрия гидроокись, чда, ГОСТ 4328—77, концентрация 1 и 2 моль/л, 4-%-ная;
спирт этиловый, ректифицированный, ГОСТ 18300—72;
фенолфталеин, ГОСТ 5850—72, 0,1 %-ный раствор в спирте этиловом;
фильтры беззольные «синяя лента»;
вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

4. Подготовка к проведению измерений.

Приготовление растворов

Стандартные растворы фторид-ионов приготавливают следующим образом. Раствор А: 0,221 г натрия фтористого растворяют в 1000 см^3 воды; 1 см^3 раствора А содержит 0,1 мг фторид-иона. Раствор Б: 50 см^3 раствора А отбирают пипеткой в мерную колбу емкостью 500 см^3, доливают водой до метки и перемешивают; 1 см^3 раствора Б содержит 0,01 мг фторид-иона.

Раствор хлорокиси циркония 0,00064 моль/л приготавливают следующим образом: 0,206 г реактива растворяют в 30—50 см^3 воды в мерной колбе емкостью 1000 см^3 и сразу приливают 700 см^3 концентрированной соляной кислоты. После охлаждения при комнатной температуре раствор разбавляют до метки водой.

Для приготовления раствора метилтимолового синего (МТС) концентрацией 0,00065 моль/л 0,65 г реактива фирм «Реанал» или «Хемапол» или 1,44 г реактива завода Войкова, или 3,6 г реактива Шосткинского завода растворяют в 500 см^3 соляной кислоты. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 1000 см^3, разбавляют водой до метки и фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу.

Поскольку МТС имеет различный состав примесей не только в зависимости от выпускающей фирмы, но и от партии реактива, рекомендуется при приготовлении раствора метилтимолового синего для определенной партии реактива устанавливать массу навески реактива по кривой насыщения. Для построения кривой насыщения растворяют 0,03 г реактива в воде в мерной колбе емкостью 100 см^3 (полученный водный раствор реактива устойчив 6—8 ч, поэтому готовить его необходимо непосредственно перед проведением анализа).

В 8 мерных колб емкостью 50 см^3 помещают по 2,5 см^3 раствора хлорокиси

циркония и затем добавляют 2; 3; 4; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5 $см^3$ водного раствора метилтимолового синего. Полученный раствор разбавляют до метки водой и фотометрируют относительно воды при длине волны 580 нм. Строят зависимость оптической плотности от количества прибавленного раствора метилтимолового синего ($см^3$).

По графику определяют количество метилтимолового синего, при котором достигается предельная оптическая плотность, т. е. не наблюдается повышения оптической плотности раствора комплекса с увеличением концентрации. Необходимую навеску метилтимолового синего для данной партии реактива рассчитывают, как указано в примере.

Пример. Допустим, что предельная оптическая плотность достигается при прибавлении 5,4 $см^3$ раствора метилтимолового синего, что соответствует 0,00162 г реактива $(5{,}4 \times 0{,}0003) = 0{,}00162$ г.

Для приготовления раствора фотометрического реагента требуется, чтобы найденное количество граммов индикатора метилтимолового синего содержалось в 2,5 $см^3$ этого раствора. Поэтому для приготовления 1000 $см^3$ раствора индикатора навеска реагента должна составлять:

$$\frac{0{,}00162 \cdot 1000}{2{,}5} = 0{,}65 \text{ г.}$$

Для приготовления фотометрического реагента раствор хлорокиси циркония 0,00064 моль/л и раствор метилтимолового синего смешивают в отношении 1:1.

Построение градуировочной зависимости

Стандартный раствор фтористого натрия, используемый для построения градуировочной зависимости, проводят через все стадии анализа. Для этого 50 $см^3$ стандартного раствора А помещают в выпарительную чашку, добавляют 5 $см^3$ соляной кислоты концентрацией 1 моль/л и 50 $см^3$ 4 %-ного раствора гидроокиси натрия. Чашку помещают на песчаную баню. Одновременно ведут холостой опыт. После выпаривания раствора соль подсушивают в течение 10—20 мин, затем растворяют в дистиллированной воде и переводят в мерную колбу емкостью 500 $см^3$. Уровень раствора доводится до метки водой. Осадок кремнекислот отфильтровывают через сухой фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают. В 1 $см^3$ полученного раствора содержится 0,01 мг фторид-иона. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

При разложении образца в никелевых или серебряных тиглях для градуировочной зависимости используют стандартный раствор Б, не проводя его через все стадии разложения.

В 9 мерных колб емкостью по 50 $см^3$ помещают 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 $см^3$ стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,05; 0,01; 0,015; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06 мг фтора. Бюреткой или пипеткой отмеряют 5 $см^3$ раствора соляной кислоты 2 моль/л, 10 $см^3$ раствора гидроокиси натрия 2 моль/л и 5 $см^3$ раствора фотометрического реагента. Раствор разбавляют до метки водой и фотометрируют.

Вычисляют разность между оптической плотностью контрольного раствора и оптическими плотностями стандартных растворов. Градуировочную зависимость строят в координатах; ось абсцисс — количество фторид-иона (мг), ось ординат — разности оптических плотностей.

Градуировочная зависимость может иметь два прямолинейных участка. Чувствительность в области содержания фтора 0,035—0,07 мг несколько ниже, чем в области содержания фтора до 0,035 мг.

Градуировочную зависимость строят по средним значениям из трех результатов измерений.

Отбор проб

При отборе проб после газоочистных установок и наличии прямолинейного участка газохода отбор проб может осуществляться в одном месте — на оси газохода. При отборе проб неочищенных газов либо при отсутствии прямолинейного участка газохода с целью определения средней концентрации пыли и фторидов находят поправочный коэффициент, учитывающий неравномерность поля концентрации.

Для этого одновременно отбирают две пробы: одну — на оси газохода, а другую — по диаметру газохода, перемещая патронодержатель с патроном без выключения отсоса и останавливая его в точках, намечаемых так же, как при определении поля скоростей (см. раздел 1). При этом расход регулируется с соблюдением изокинетичности.

Коэффициент поля запыленности рассчитывают по формуле:

$$\alpha_n = \frac{\sum \frac{C_{пг}}{C_{пц}}}{n},$$

где $C_{пг}$ и $C_{пц}$ — концентрации пыли в пробах, отобранных соответственно по диаметру и по оси газохода, мг/нм^3; n — количество отборов проб в одной серии измерений.

После этого отбор проб неочищенного газа осуществляется только на оси газохода. Для получения средней концентрации фторидов полученные значения концентраций фторидов при отборе пробы на оси газохода умножаются на α_n.

Фильтровальные полиэтиленовые и фторопластовые патроны готовят по рекомендациям раздела 26.

Готовые патроны доводят до постоянной массы в эксикаторах над серной кислотой.

Определяют динамический напор на оси газохода, температуру и давление (разрежение) газа.

Рассчитывают требуемый объемный расход (V л/мин) для изокинетического отбора пробы по формуле:

$$V = 0{,}19 d^2 \sqrt{k_1 k_2 h} \sqrt{\frac{(273 + t_р)\ (P \pm \Delta P)}{(273 + t_г)\ (P - \Delta P_г)}},$$

где d — внутренний диаметр носика патрона, мм; k_1 — коэффициент пневмометрической трубки; k_2 — коэффициент микроманометра; h — показания микроманометра, мм; P — атмосферное давление, мм рт. ст.; $\Delta P_р$ — разрежение у реометра, мм рт. ст.; $t_р$ — температура у реометра, °С; $\Delta P_г$ — избыточное давление (разрежение) в газоходе, мм рт. ст.; $t_г$ — температура газа в газоходе, °С.

Объемный расход не должен превышать 15 л/мин; применяя патрон с меньшим диаметром носика, его можно понизить.

Собирается схема отбора проб (рис. 27.1). Проверяется герметичность схемы. Для этого устанавливается скорость газа около 5 л/мин и плотно закрывается носик патрона. Если схема герметична, то уровень жидкости по шкале реометра должен опуститься до 0 в течение 1 мин.

Патронодержатель с патроном вводится в газоход так, чтобы носик патрона находился на оси газохода и был направлен навстречу газовому потоку. Устанавливается расчетная скорость отбора проб, включается секундомер и поддерживается давление около 250 мм рт. ст.

В процессе отбора пробы сопротивление системы (равное перепаду на реометре) поддерживается постоянным. В связи с тем что сопротивление патрона по мере забивания пылью растет, зажимом, установленным перед реометром, в начале отбора создается дополнительное сопротивление, уменьшением которого в процессе отбора компенсируется рост сопротивления патрона и общее сопротивление системы поддерживается постоянным.

Продолжительность отбора проб — не менее 10 мин, исходя из того, чтобы привес был не менее 10 мг. Патрон после отбора доводится до постоянной массы в эксикаторе и определяется привес пыли.

Определение массовой концентрации солей фтористоводородной кислоты в пересчете на фторид-ион производится следующим образом. Фторопластовую стружку извлекают из патрона и помещают в выпарительную чашку. В патрон

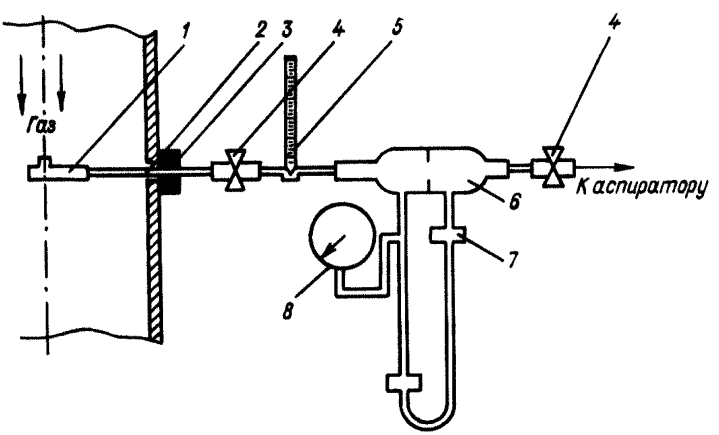


Рис. 27.1. Схема определения содержания пыли в отходящих газах цехов производства алюминия.

1 — фильтрующий патрон, *2* — пробоотборная трубка, *3* — пробка, *4* — регулирующие зажимы, *5* — термометр, *6* — диафрагма, *7* — реометр, *8* — вакуумметр.

пробоотборника наливают небольшое количество 1 н. соляной кислоты (не более 5 $см^3$) и внутренние стенки протираются ватным тампоном, смоченным в этой кислоте.

Содержимое патрона и тампон переносят в ту же фарфоровую чашку. Отмеряют 50 $см^3$ 4 %-ного раствора гидроокиси натрия и этим раствором еще промывают патрон. Щелочной раствор собирают в чашку с фильтром.

Если анализируется электролизная пыль с высоким содержанием смолистых веществ (20 % и более), то перед определением содержания фторидов необходимо сначала выделить смолистые вещества. Для этого отобранную пробу заливают органическим растворителем (бензолом и трихлорэтиленом). Через 12 ч пробу отфильтровывают, и фильтр с осадком анализируют.

Чашку помещают на песчаную баню и раствор выпаривают до влажных солей. Затем соли осторожно подсушивают, не допуская разбрызгивания. (Ватный тампон лучше поместить на стружку, так как при выпаривании он может обуглиться на дне чашки и окрасить раствор.) Сухой остаток солей выдерживают в течение 10—20 мин на песчаной бане. Затем соли растворяют в дистиллированной воде, для лучшего растворения осадка раствор нагревают и переливают в мерную колбу емкостью 500 $см^3$. Раствор сливают через воронку, чтобы предотвратить попадание фильтрующего материала в колбу.

Фильтр, тампон, стенки чашки промывают небольшими порциями воды (50 $см^3$) 5—6 раз, после чего объем раствора доводят дистиллированной водой до метки. Раствор перемешивают и после отстаивания нерастворимого остатка пробы отфильтровывают. Первые порции фильтрата отбрасывают. Для дальнейшего анализа отбирают аликвоту раствора в зависимости от навески отобранной пыли. При количестве пыли в патроне до 0,01 г отбирают 5—20 $см^3$ раствора. При количестве пыли от 0,01 до 0,03 г и от 0,03 и больше необходимо произвести соответственно 200- и 500-кратное разведение раствора.

Аликвотную часть фильтрата 10 $см^3$ помещают в стакан емкостью 100 мл. Прибавляют 2—3 капли фенолфталеина, 5 $см^3$ раствора соляной кислоты 2 моль/л. Раствор кипятят 2—3 мин для разрушения карбонатов и удаления углекислоты. Раствор титруют до появления малиновой окраски фенолфталеина раствором гидроокиси натрия 2 моль/л, и затем пипеткой или бюреткой отмеряют 5 $см^3$ избытка гидроокиси натрия. Полученный раствор переливают в мерную колбу емкостью 50 $см^3$. Стенки стакана смывают водой. При перемешивании прибавляют точно отмеренные 5 $см^3$ раствора фотометрического реагента. Раствор разбавляют до метки водой, перемешивают и фотометрируют при длине волны 580 нм в кювете с толщиной слоя 1 см (для отдельных партий метилтимолового синего требуется кювета толщиной слоя 2 см). Раствором сравнения служит вода. Одновременно с пробой ведут контрольный опыт. Вычисляют разность между оптическими плотностями контрольного и анализируемого растворов. Массу фторид-иона в измеряемом растворе находят по градуировочной зависимости.

5. Обработка результатов измерений. Расчет объема газовой пробы ведется аналогично п. 5 раздела 26. Массу солей фтористоводородной кислоты (m мг) в пересчете на фторид-ион вычисляют по формуле

$$m = \frac{ak}{1000},$$

где a — масса фторид-иона, найденная по графику, мкг; k — разведение раствора.

Массовая концентрация фторидов в газе (C мг/м^3):

$$C_F = \frac{m}{V_0},$$

где m — масса фторидов в отобранной пробе газа, мг; V_0 — объем отобранной пробы газа при нормальных условиях ($t = 0$ °С, $P = 769$ мм рт. ст.), м^3.

За результат принимают среднее значение двух параллельных измерений. При обработке результатов вычисления производят с точностью до второго знака после запятой.

6. Техника безопасности. Используются спецодежда, ГОСТ 12.4.017—76, предохранительные приспособления согласно ГОСТ 12.4.003—74, ГОСТ 12.4.005—74 и ГОСТ 12.4.019—75.

Замеры осуществляются на специально оборудованных рабочих местах — площадках шириной не менее 0,8 м, длиной не менее 1 м. При расположении места отбора выше нулевой отметки на площадке должно быть ограждение высотой не менее 1 м.

Замеры на свечах и дымовых трубах осуществляются в соответствии с требованиями техники безопасности при работе на высоте.

При проведении замеров должны соблюдаться требования пожарной безопасности, ГОСТ 12.1.004—76, и электробезопасности, ГОСТ 12.1.019—79.

Помещения, в которых проводятся химические анализы, должны быть оборудованы общей, приточно-вытяжной механической вентиляцией и вытяжными шкафами и соответствовать санитарным нормам.

28. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СУММЫ ТВЕРДЫХ ФТОРИДОВ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентрации суммы твердых фторидов в организованных промышленных выбросах.

Чувствительность метода составляет 0,19 мг/дм^3 фтора. Метод применим для содержания фтора в пыли в диапазоне концентраций 0,01—60 %. Погрешность не превышает ±25 %.

2. Метод измерения. Основан на переводе твердых фторидов в растворимое состояние путем сплавления навески промышленной пыли с $KNaCO_3$ и последующем потенциометрическом измерении с фторид-селективным электродом. В процессе анализа измеряют эдс электродной системы, в которой индикаторным является электрод, чувствительный к иону фтора, а электродом сравнения — проточный хлор-серебряный. Чувствительной частью электрода служит

[1] Методика подготовлена Запорожским филиалом НИИОГаза (В. А. Багдасарова, Т. Г. Чернецкая, Л. Н. Ковальчук).

мембрана из монокристалла фторида лантана, активированного европием. Определению мешают Al^{3+}, Ta^{5+}, Be^{2+}, Fe^{3+}, W^{6+}, Mo^{6+}, UO_2^{2+}, ZrO_2^{2-}, Ca^{2+}.

Незначительное влияние оказывают большие количества неионных веществ (глюкоза, мочевина). Ион SiO_3^{2-} не оказывает заметного влияния при 65-кратном избытке. Определению не мешают 1000-кратные количества K^+, Na^+, Mg^{2+}, NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, PO_4^{3-}, CH_3COO^-. Мешающее влияние ионов Fe^{3+}, Al^{3+}, Ca^{2+} устраняется прибавлением в анализируемый раствор хлористого железа и буфера, содержащего лимоннокислый натрий и трилон Б, которые разрушают комплексы фтора и переводят весь присутствующий фтор во фториды.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

высокоомный pH=метр или иономер, ГОСТ 16454—79;

колбы мерные емкостью 50, 100, 200, 500, 1000 $см^3$, ГОСТ 1770—74;

пипетки мерные емкостью 1,2, 5, 10 и 20 $см^3$, ГОСТ 2029—74;

банки полиэтиленовые емкостью 250, 500 и 1000 $см^3$;

побудитель расхода газа;

фильтры АФА-ВП, АФА-ХП;

термометр ртутный лабораторный, ГОСТ 315—73Е;

манометр U-образный, ГОСТ 2405—80;

реометр, ГОСТ 9932—75 Е;

пневмометрические трубки;

дифференциальный жидкостный микроманометр типа ММН-250, ГОСТ 11161—71;

барометр, ГОСТ 23696—79;

магнитная мешалка (любая модель);

электрод фторидный ЭЕ-У1, ТУ 48—1301—61—78;

электрод вспомогательный ЭВЛ-1М3, ТУ 25.05.2181—77;

муфельная печь, электропечь МП-2УМ;

тигли платиновые, никелевые;

щипцы с платиновыми наконечниками;

кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—67;

натрий фтористый, хч или чда, ГОСТ 4463—76;

железо металлическое, ч, ТУ 6-09-2227—72;

натрий уксуснокислый, чда, хч, ГОСТ 199—78;

натрий хлористый, хч или чда, ГОСТ 4233—77;

натрий лимоннокислый трехзамещенный, чда, ГОСТ 22280—76;

натрий углекислый, хч или чда, ГОСТ 83—79;

калий углекислый, хч или чда, ГОСТ 4221—76;

кислота уксусная, чда или хч, ГОСТ 61—75;

динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б), чда или хч, ГОСТ 10652—73;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;

спирт этиловый, ГОСТ 18300—72;

резиновые технические трубки, внутренний диаметр 5—8 мм, ГОСТ 54962—78;

резиновые пробки, ГОСТ 7852—76.

4. Подготовка и проведение измерений. Анализ проводят при комнатной температуре. Изменение температуры помещения в процессе анализа не должно

превышать ± 2°С.

Отбор проб

Отбор проб пыли из газохода осуществляется изокинетично методом внешней фильтрации на фильтры АФА-ВП, АФА-ХП или мембранные фильтры.

Место отбора проб выбирают на прямом участке газохода с установившимся газовым потоком. Определяются в точке отбора пробы в газоходе: динамический напор, температура, давление, плотность газа. Рассчитывается необходимый расход газа при отборе пробы ($V_{шк}$ л/мин) по формуле:

$$v_{шк}=0{,}208d^2\sqrt{K_1\overline{K_2h}}\sqrt{\frac{(273+t_p)\ (P+\Delta P_r)}{\gamma_к\ (273+t_r)\ (P+\Delta P_p)}},$$

где d — диаметр носика трубки, мм; k_1 — коэффициент пневмометрической трубки; k_2 — коэффициент микроманометра; h — показание микроманометра, мм; P — атмосферное давление, мм рт. ст.; ΔP_p — разрежение у реометра, мм рт. ст.; t_p — температура у реометра, °С; ΔP_r — избыточное давление (разрежение) газа в газоходе, мм рт. ст.; t_r — температура газа в газоходе, °С; $\gamma_к$ — плотность газа, принятая при градуировке реометра, кг/м^3.

Время отбора пробы устанавливается исходя из того, чтобы прибавка массы фильтра составляла не менее 0,1 г. Объем отобранной пробы газа при нормальных условиях (0 °С, 760 мм/рт. ст.) определяется по формуле:

$$V_0=V_{шк}\tau\frac{\gamma_к\cdot 273\ (P-\Delta P_p)}{\gamma_0\cdot 760\ (273+t_p)},$$

V_0 — объем пробы газа, л; τ — продолжительность отбора, мин; γ_0 — плотность газа при нормальных условиях, кг/м^3.

Приготовление растворов

Для приготовления стандартного раствора фтористого натрия концентрацией 0,1 моль/л в мерную колбу емкостью 1000 см^3 помещают 4,1990 г фтористого натрия, высушенного предварительно до постоянной массы при 105 °С, растворяют в 400 см^3 дистиллированной воды, приливают 500 см^3 буферного раствора и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Этот раствор имеет величину pF = 1 (массовую концентрацию 1,9 г/дм^3 фторида). Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде с плотно закрытой пробкой. Срок хранения до 6 мес.

В день проведения анализа приготавливают рабочие стандартные растворы фтористого натрия концентрацией 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001 моль/л. Для приготовления раствора фтористого натрия 0,01 моль/л 10 см^3 основного стандартного раствора переносят в мерную колбу емкостью 100 см^3, прибавляют 45 см^3 буферного раствора, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Этот раствор имеет величину pF = 2 (массовую концентрацию 190 мг/дм^3).

Для приготовления раствора фтористого натрия 0,001 моль/л в колбе

емкостью 100 $см^3$ к 10 $см^3$ раствора концентрацией 0,01 моль/л прибавляют 45 $см^3$ буферного раствора и доводят до метки дистиллированной водой. Данный раствор имеет pF=3 (массовую концентрацию 19 $мг/дм^3$).

Для приготовления раствора фтористого натрия 0,0001 моль/л 10 $см^3$ раствора концентрацией 0,001 моль/л разбавляют 45 $см^3$ буферного раствора и доводят до 100 $см^3$ дистиллированной водой. Этот раствор имеет pF=4 (массовую концентрацию 1,9 $мг/дм^3$).

Раствор фтористого натрия 0,00001 моль/л готовят разбавлением 10 $см^3$ раствора концентрацией 0,0001 моль/л буферным раствором в объеме 45 $см^3$ и доводят до 100 $см^3$ дистиллированной водой в мерной колбе. Этот раствор имеет pF=5 (массовую концентрацию 0,19 $мг/дм^3$).

Для приготовления ацетатно-цитратного буферного раствора (pH=$=5\pm0{,}2$) в мерную колбу емкостью 500 $см^3$ помещают 52 г уксусно-кислого натрия; 29,20 г хлористого натрия; 3,00 г лимоннокислого натрия; 0,30 г трилона Б и 8 $см^3$ уксусной кислоты, приливают 200—300 $см^3$ дистиллированной воды, растворяют соли и доводят объем до метки дистиллированной водой; pH раствора проверяют потенциометрически. Для устранения влияния ионов железа и алюминия к буферному раствору добавляется лимоннокислый натрий, а для устранения влияния ионов кальция — трилон Б. Раствор следует хранить в холодильнике. Срок хранения до 3 мес.

Для приготовления раствора хлористого железа 2,5 г порошкообразного железа растворяют в 100 $см^3$ соляной кислоты концентрацией 3,5 моль/л.

Новый фторидный электрод следует подготовить к работе — предварительно в течение суток выдержать в растворе фтористого натрия 0,001 моль/л, а затем тщательно промыть дистиллированной водой. Если работа с электродом проводится ежедневно, его хранят, погрузив в раствор фтористого натрия 0,0001 моль/л. При длительных перерывах в работе электрод хранят в сухом состоянии.

Построение градуировочной зависимости

В стакан вливают 50 $см^3$ рабочего стандартного раствора концентрацией 0,01 моль/л (pF=2), помещают в раствор магнит от магнитной мешалки и измеряют установившееся значение потенциала в милливольтах при перемешивании раствора магнитной мешалкой. После этого электроды тщательно отмывают в дистиллированной воде, сушат фильтровальной бумагой и дважды ополаскивают следующим анализируемым стандартным раствором. Далее аналогичным способом измеряют потенциалы электрода в рабочих стандартных растворах концентрациями 0,001 (pF=3), 0,0001 (pF=4) и 0,00001 моль/л (pF=5). При выполнении измерений необходимо следить за тем, чтобы на поверхности мембраны фторидного электрода не было пузырьков воздуха.

По результатам измерений строят градуировочную зависимость, откладывая по оси абсцисс pF стандартных растворов, а по оси ординат значение потенциала в милливольтах.

Градуировочную зависимость следует проверять каждый раз перед работой по двум-трем точкам рабочих стандартных растворов. При построении градуировочной зависимости проверяют также правильность работы фторидного электрода (крутизну характеристики электрода). Потенциалы рабочих стандартных растворов должны изменяться от раствора к раствору на значение

(56 ± 3) мВ. Если такая зависимость значения потенциала от величины pF не соблюдается, то фторидный электрод следует регенерировать вымачиванием в растворе фтористого натрия 0,001 моль/л в течение суток, а затем тщательно отмыть дистиллированной водой.

Анализ проб

Фильтр с отобранной пылью (навеска пыли на фильтре должна быть не менее 0,1 г) помещают в платиновый или никелевый тигель, озоляют и сплавляют с углекислым калий-натрием (1,0—1,5 г) при температуре 950 °С. Сплавление считается законченным, когда масса в тигле становится совершенно однородной и легко подвижной. Если пыль содержит менее 5 % SiO_2, для полноты разложения пробы и предупреждения потерь фтора в плавень необходимо добавлять SiO_2 (0,1 г), а если проба содержит более 10—15 % Al_2O_3 и SiO_2 необходимо пробу сплавлять с $KNaCO_3$ и оксидом цинка.

Тигель охлаждают и помещают в стакан емкостью 200—300 $см^3$, куда предварительно наливают 50 $см^3$ горячей дистиллированной воды. Расплав выщелачивают при нагревании.

Извлекают тигель щипцами с платиновыми наконечниками, обмывают водой. Раствор доводят до кипения и прибавляют при перемешивании 4 $см^3$ раствора хлористого железа для устранения мешающего влияния примесей. Для лучшей коагуляции осадка раствор в течение 30 мин нагревают на теплой плитке; остывший раствор с осадком переливают в мерную колбу емкостью 200 $см^3$ доливают до метки водой, перемешивают и оставляют в теплом месте на 2 ч. Параллельно проводят контрольный опыт со всеми реагентами.

Из раствора над осадком отбирают аликвоту, переносят в колбу емкостью 50 $см^3$, добавляют 20—30 $см^3$ ацетатного буферного раствора и доливают до метки дистиллированной водой. Раствор, приготовленный для потенциометрических измерений, переносят в стакан, погружают в раствор тщательно промытые дистиллированной водой фторидный и вспомогательный электроды, следя за тем, чтобы к поверхности мембраны фторидного электрода не прилипали пузырьки воздуха. Перемешивают раствор магнитной мешалкой и отсчитывают установившееся значение потенциала в милливольтах. По градуировочной зависимости определяют pF анализируемой пробы, а затем находят массовую концентрацию фтора.

5. Обработка результатов измерений. Содержание фтора (C г/$м^3$) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{19C'V_1V_2}{V_0V_3},$$

где 19 — молярная масса эквивалента фтора, г/моль; C' — концентрация фторид-иона, найденная по градуировочной зависимости, моль/$дм^3$; V_0 — объем пробы сухого газа, приведенный к нормальным условиям, (0 °С, 760 мм рт. ст.), $дм^3$; V_1 — объем анализируемого раствора, полученного после растворения расплава, $см^3$; V_2 — объем раствора, приготовленного для потенциометрирования, $см^3$; V_3 — аликвота анализируемого раствора, $см^3$.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов

двух параллельных определений. Вычисления производят с точностью до двух значащих цифр.

6. Техника безопасности. Все операции химического анализа, связанные с выделением вредных паров, газов, должны проводиться в шкафу, оборудованном местным отсасывающим устройством.

Хранение проб фтористого водорода, фторсодержащей пыли и прочих материалов, а также их использование должны осуществляться в соответствии с «Основными правилами безопасной работы в химических лабораториях».

Лабораторные помещения, в которых выполняется анализ фтористых соединений, должны быть оборудованы вентиляционными системами, ГОСТ 14.4.021—75, обеспечивающими чистоту воздуха рабочей зоны согласно требованиям ГОСТ 12.1.005—76.

29. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЫЛИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗАХ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для контроля за выбросами вредных веществ в атмосферу, инвентаризации источников выбросов, разработки и установления норм предельно допустимых и временно согласованных выбросов загрязняющих веществ в атмосферу. Погрешность определения $\pm 25\ \%$.

2. Метод измерения. Определение запыленности газовых потоков в газоходах производится методом внешней фильтрации. Осаждение пыли из отобранного объема газа осуществляется после вывода газа через пробоотборную трубку из газохода, т. е. когда пылеулавливающее устройство находится вне газохода.

Запыленность газа в газоходах определяют по изменению массы аэрозольных фильтров после фильтрации. Наиболее важными факторами при определении запыленности газа являются выбор места отбора проб и расход газа при отборе проб.

Отбор проб следует производить в установившемся потоке газа при установившемся технологическом режиме работы обследуемого оборудования. Место для замера выбирают на прямолинейном участке газохода. Участок должен иметь длину не менее 5—6 диаметров газохода до места замера и 3—4 диаметров после места замера. Не следует выбирать место замера вблизи и особенно после задвижек, дросселей, диффузоров, колен и вентиляторов, так как создаваемые в этих местах вихри оказывают влияние на достоверность результатов.

Возможные ошибки при отборе газа для определения запыленности показаны на рис. 29.1. Ошибки измерения из-за несоблюдения условий изокинетичности увеличиваются с увеличением запыленности газов.

При соблюдении изокинетичности (рис. 29.1 *а*) запыленность газа определяют наиболее правильно, и содержащиеся в объеме газохода пылевые частицы имеют почти тот же гранулометрический состав, что и в отобранном объеме. При завышении скорости отбора газового потока (рис. 29.1 *б*) более крупные

---

[1] Методика подготовлена ЗапСибНИИ Госкомгидромета (А. П. Быков).

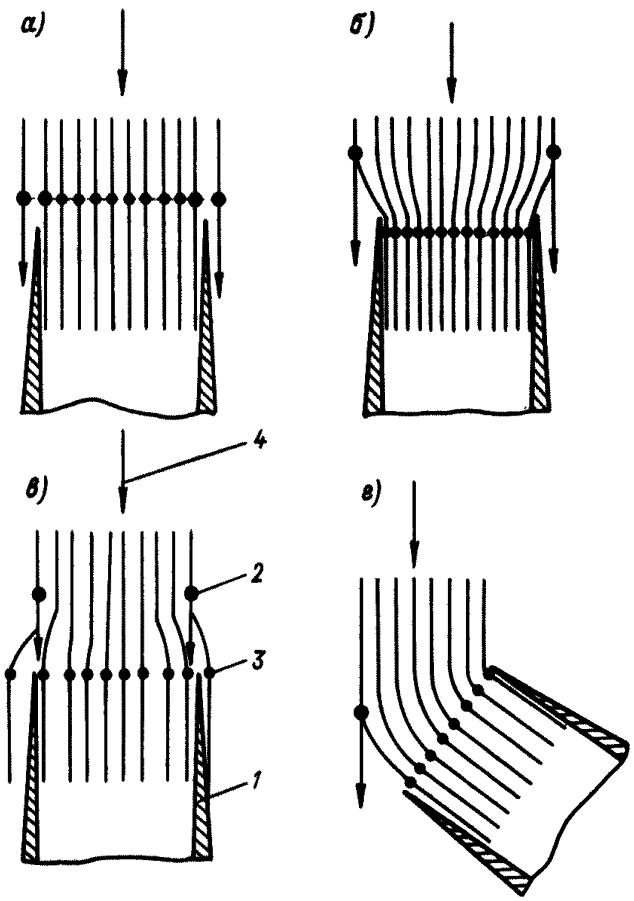


Рис. 29.1. Возможные ошибки при отборе газа для определения запыленности.
а — оптимальная скорость отбора, *б* — завышенная скорость отбора, *в* — заниженная скорость отбора, *г* — оптимальная скорость отбора, но входное отверстие заборной трубки находится под углом к газовому потоку; *1* — наконечник заборной трубки, *2* — крупная пыль, *3* — мелкие частицы, *4* — направление газового потока.

частицы пыли пройдут мимо входного сечения трубки. В результате запыленность окажется ниже фактической. При отборе с заниженной скоростью (рис. 29.1 *в*) более крупные частицы пыли по инерции пройдут в пробоотборную трубку. В результате запыленность отбираемой пробы будет завышена. Отклонение сечения входного отверстия заборной трубки от положения, перпендикулярного направлению газового потока, приводит к занижению запыленности (рис. 29.1 *г*) и допустимо не более чем на $\pm 5°$.

В практике для измерения запыленности газа наибольшее распространение нашли пробоотборные трубки, разработанные Гинцветметом и НИИОГазом. Существенных различий по представительности отбираемых проб эти трубки не дают. На рис. 29.2 показана пылеотборная трубка с обогревом НИИОГаза. Трубка *1* изготавливается из нержавеющей стали Х18Н9Т. Внутренний диаметр трубки равен 6 мм, толщина стенок 1 мм. Трубка внутри шлифуется. Один конец ее плавно загнут под прямым углом, к нему прикреплено гнездо для

установки сменного наконечника *6*. Трубка с обогревом заключена в корпус *2*, имеющий внутренний диаметр 20 мм.

Конструкции пробоотборных трубок должны отвечать условиям работы. При отборе горячих газов (300—400 °С) трубки следует охлаждать водой или воздухом, а при возможности конденсации в трубках водяного пара их нужно обогревать. При отборе проб часть пыли может оседать в трубке. Поэтому ее длина должна быть минимальной, а внутренняя поверхность гладкой. Осаждению пыли в трубке способствует конденсация в ней водяных паров. Оптимальной является скорость газа в трубке 10—15 м/с.

При определении запыленности газов с высоким исходным содержанием влаги (температура точки росы более 200 °С) целесообразно применять методы внутренней фильтрации.

Для того чтобы одной и той же пробоотборной трубкой можно было пользоваться при различных скоростях газового потока в газоходе, трубка снабжена комплектом сменных наконечников разного диаметра.

Расчет необходимого диаметра наконечника (d мм) производится по формуле:

$$d = \frac{24}{\sqrt{w_г}} \qquad (1)$$

(здесь $w_г$ — скорость газа в газоходе, м/с) или определяется по номограмме (рис. 29.3).

При отборе методом внешней фильтрации в качестве фильтрующих устройств применяют патроны, изображенные на рис. 29.4, или другие патроны с фильтрами, изготовленными из фильтровальной бумаги, ткани или высоковолокнистого материала типа ФП (фильтры АФА-ВП-10 или АФА-ВП-20).

Основные операции раскроя и склеивания фильтра из фильтровальной бумаги показаны на рис. 29.5. Бумажные фильтры применяются при температуре газа не выше 150 °С. Тканевые фильтры изготавливают из шерстя-

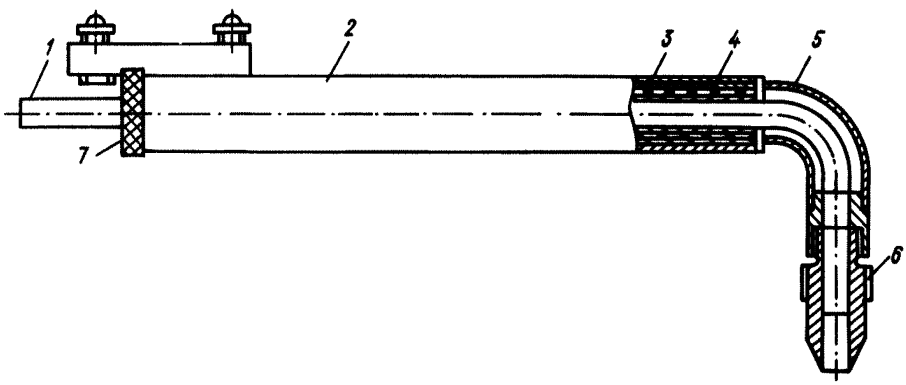


Рис. 29.2. Пылеотборная трубка с электрическим обогревом.
1 — стальная трубка, *2* — корпус, *3* — нихромовая обмотка, *4* — асбестовая изоляция, *5* — шейка, *6* — наконечник, *7* — изолирующая шайба.

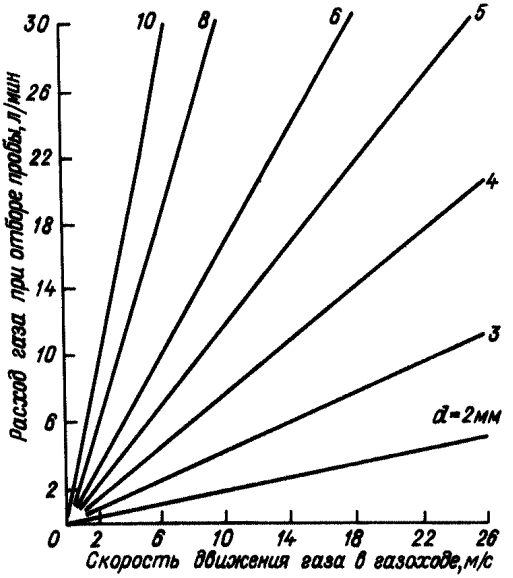


Рис. 29.3. Номограмма равных скоростей движения газа в газоходе и носике пробоотборного устройства.

ной ткани (байка ЧШ), ткани ЦМ (до 110 °С), ткани нитрон, лавсан (до 140 °С), стеклоткани (до 350 °С).

Перед взвешиванием фильтры высушивают в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 20—30 мин или выдерживают в эксикаторе с плавленым хлористым кальцием в течение 2—3 ч. После взвешивания фильтры аккуратно вкладывают с помощью пинцета в пакеты из кальки, которые должны быть вложены в целлофановые пакеты.

Необходимый объемный расход ($V_г$ л/мин) газа при отборе из газохода с соблюдением правила изокинетического отбора определяют по формуле:

$$v_г = \frac{\pi d^2}{4} 10^{-4} w_г 10 \cdot 60 = 4{,}71 \cdot 10^{-2} d^2 w_г. \qquad (2)$$

Этот расход после прохождения газом пробоотборной трубки и патрона изменится за счет изменения температуры и давления и при прохождении газа через реометр во время замера будет равен

$$v_р = \frac{V_г\,(273 + t_р)\,(P \pm \Delta P_г)}{(273 + t_г)\,(P - \Delta P_р)}. \qquad (3)$$

Если при проведении замеров используют реометр, градуированный при условиях, отличающихся от фактических условий работы во время выполнения замера, то показания реометра $V_ш$ при прохождении газа через реометр с расходом $V_р$ будут следующими:

$$v_{ш} = v_{р}\sqrt{\frac{\rho_{р}}{\rho_{к}}} = 0{,}282 d^{2} w_{г} \frac{(P \pm \Delta P_{г})}{(273 + t_{г})}\sqrt{\frac{\rho_{0}(273 + t_{р})}{\rho_{к}(P - \Delta P_{р})}}, \quad (4)$$

где $V_{г}$ — расход газа во время замера при условиях газохода, л/мин; $V_{р}$ — расход, приведенный к условиям реометра (т. е. расход при температуре $t_{р}$ и давлении $P - \Delta P_{р}$), л/мин; $V_{ш}$ — расход по шкале реометра, л/мин; $w_{г}$ — линейная скорость газа в газоходе в месте отбора, м/с; $t_{р}$ — температура у реометра, °С; $t_{г}$ — температура газа в газоходе, °С; P — атмосферное давление, мм рт. ст.: $\Delta P_{г}$ — избыточное давление (разрежение) газа в газоходе, мм рт. ст.; $\Delta P_{р}$ — разрежение у реометра, мм рт. ст.; ρ_{0} — плотность газа при нормальных условиях (0 °С, 760 мм рт. ст.), кг/м^{3}; $\rho_{р}$ — плотность газа при условиях реометра во время замера, кг/м^{3}; $\rho_{к}$ — плотность газа, принятая при градуировке реометра, кг/м^{3}.

Объем газовой пробы при нормальных условиях определяется по формуле:

$$V_{0} = V_{г}\frac{273\ (P \pm \Delta P_{г})}{760\ (273 + t_{г})}. \quad (5)$$

Объемный расход газа при отборе обычно составляет 10—25 л/мин. При измерении запыленности газов с частицами пыли размером менее 1 мкм, которые подчиняются, подобно молекулам, законам газовой диффузии, объемный расход можно принимать без расчета равным 15—20 л/мин.

Пробоотборную трубку после проведения замеров нужно очищать от пыли. Для этого применяют тонкую проволоку, свободно проходящую в трубку. Пыль из трубки необходимо собрать и взвесить. Полученную массу разделить на число замеров запыленности, при которых накопилась пыль в трубке. Полученную поправку прибавить к массе фильтра при расчете запыленности.

После отборов проб фильтры выдерживают в эксикаторе не менее 2—3 ч. Взвешивание фильтров производят одновременно с взвешиванием контрольных пустых фильтров. В соответствии с изменением массы контрольного фильтра вносят необходимую поправку в массу запыленного фильтра.

При необходимости проведения химического и спектрального анализа фильтры после взвешивания аккуратно вкладывают в пакеты из кальки и передают в лабораторию на анализ.

Для получения надежных и точных результатов рекомендуется провести первоначально несколько параллельных замеров запыленности с отбором газа в разных местах сечения газохода. При этом целесообразно разбить сечение газохода на те же участки, в которых проводилось определение скорости газа. Если при замерах окажется, что запыленность газа во всех местах сечения газохода одинакова, в дальнейшем можно проводить замеры в одном месте, например, на оси газохода. В противном случае следует определять средневзвешенное значение запыленности для всего сечения газохода.

3. Средства измерений:

пробоотборные трубки с набором наконечников (рис. 29.2);

фильтровальные патроны для внешней фильтрации (рис. 29.4);

реометры, ГОСТ 9932—75Е;

воздуходувки, аспираторы, эжекторы, вакуумные трубки;

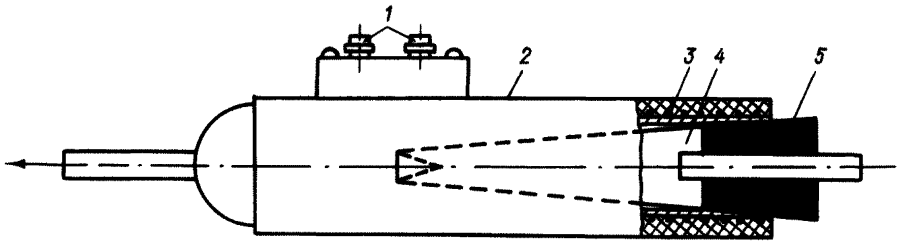


Рис. 29.4. Патрон для фильтра.

1 – электроконтакт; *2* — асбестовая изоляция, окрашенная или оклеенная тканью; *3* – электронагревательная спираль; *4* — бумажный фильтр; *5* – резиновая пробка.

фильтры АФА-ВП-10, АФА-ВП-20, ТУ 95-743—80, бумажные фильтры (рис. 29.5);

термометры, шкала 0—250 °С, ГОСТ 215—73 Е;

шкаф сушильный;

U-образные манометры;

секундомеры, ГОСТ 8.423—81;

барометр, ТУ 2504-1797—75;

поглотители влаги;

ловушки для капель типа К-29, ТУ 25-11-227—68;

комплект оборудования, включающий пневмометрическую и пробоотборную трубки, фильтровальный патрон НИИОГаза, реометры, воздуходувку ВЛ-1 с электродвигателем;

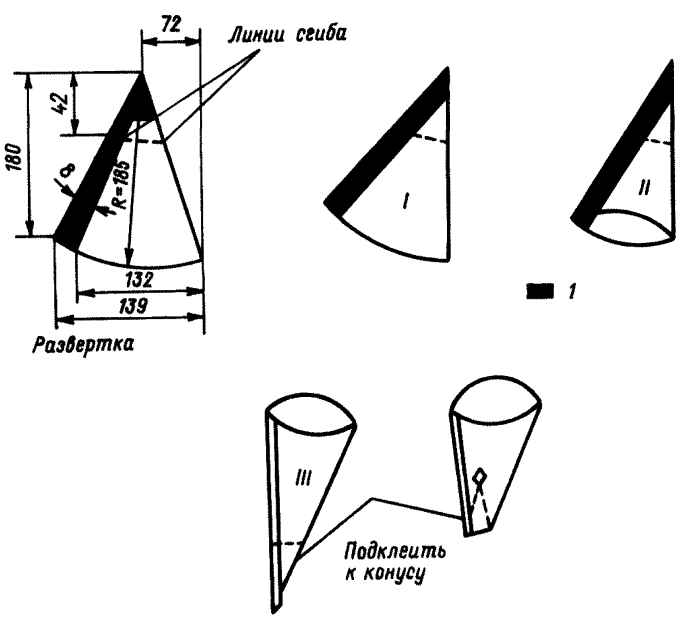


Рис. 29.5. Бумажный фильтр (развертка и операции по изготовлению).

1 — поверхности, покрываемые клеем.

комплект оборудования, включающий пробоотборную и пневмометрические трубки Гинцветмета, фильтровальный патрон, психрометр, воздуходувку ВР-45;

микроманометр с наклонной трубкой ММН-240, ГОСТ 11167—71;

аспирирующее устройство;

фильтры АФА-ВП-10, АФА-ВП-20, ТУ 95-743—80;

патроны для фильтров АФА пластмассовые или металлические;

фильтродержатели, ТУ 95-72-05—77;

эксикатор, ГОСТ 6371—73;

весы аналитические, класс 2, тип ВЛА или ВЛР-200, ГОСТ 24104—80Е;

психрометр аспирационный МВ-4м;

реометр шариковый сухой (на 30 л/мин).

4. Подготовка и проведение измерений. На участке газохода, выбранном для замеров, оборудуют штуцера и приваривают прутки для крепления оборудования. Штуцера делают из металлических трубок с завинчивающимися крышками, имеющих внутренний диаметр 50 мм, длину 40—50 мм. На расстоянии 30—70 мм выше штуцера приваривают металлический пруток диаметром 10 мм, длиной 1 м. При отсутствии работ штуцера должны быть закрыты. На круглом газоходе штуцера располагают на взаимно перпендикулярных направлениях диаметров. Если диаметр круглого газохода менее 1,6 м, оборудуют 2 штуцера, более 1,6 м — 4 штуцера. На прямоугольном газоходе штуцера оборудуют на перпендикулярных друг другу стенах газохода.

Собирают схему, состоящую из пневмометрических трубок и микроманометров и определяют коэффициент распределения скоростей газа по сечению газохода и динамический напор в центре газохода.

Плотность газа в газоходе и его скорость в центре газохода определяют по формулам, приведенным в разделе 1. Определяют температуру и давление газа в газоходе, замеряют атмосферное давление.

Собирают схему установки (рис. 29.6) для отбора проб на запыленность методом внешней фильтрации с применением простой пылезаборной трубки. Запыленный газ отбирают из газохода трубкой *6*, пропускают через фильтр, установленный в фильтровальном патроне *7*. Очищенный газ поступает в диафрагму *10* реометра *20*, далее в воздуходувку *22* и выбрасывается в атмосферу.

Перед реометром измеряют температуру газа термометром *9*, а ртутным манометром *19* — разрежение. На линии от фильтровального патрона *7* до термометра *9* находится зажим *8*. С помощью этого зажима изменяют направление потока в случае отбора влажных газов, при этом поток направляется в каплеуловитель *16*, поглотитель влаги *17* и подогреватель газа *18*. При отборе проб газа на запыленность не следует допускать конденсацию влаги в трубке *6*, фильтре *7* и диафрагме реометра *10*, так как это может привести к большим ошибкам. На выходе газа из каплеуловителя и поглотителя влаги газ следует подогреть и тем самым избежать конденсации влаги в реометре *10*. При отборе газа с невысоким содержанием влаги зажим *8* следует открыть, а зажим *14* закрыть. С помощью зажима *21*, установленного перед воздуходувкой на тройнике *12*, один конец которого соединен с атмосферой, изменяют подсос воздуха в воздуходувку и таким образом регулируют расход при отборе газа из газохода.

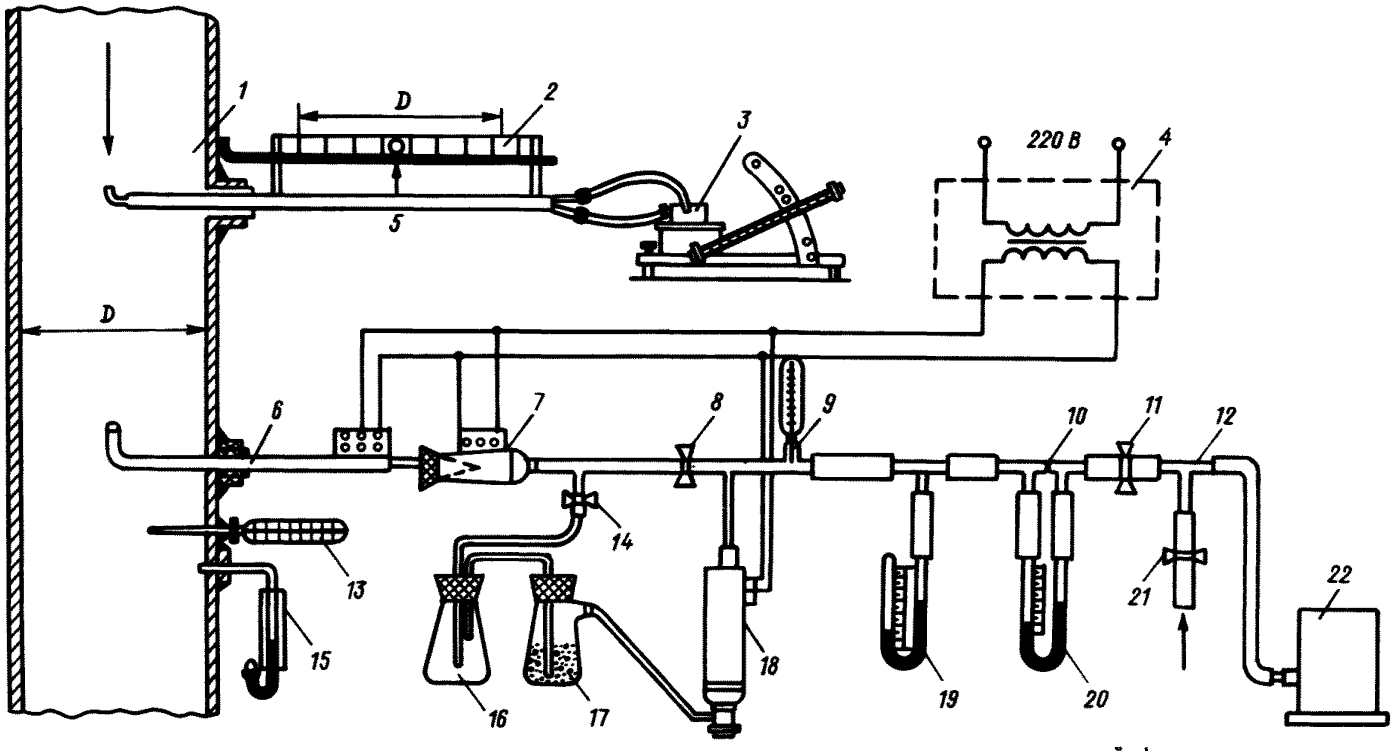


Рис. 29.6. Схема установки для определения запыленности газа методом внешней фильтрации.

1 — газоход; *2* — линейка; *3* — микроманометр; *4* — трансформатор; *5* — пневмометрическая трубка; *6* — заборная трубка; *7* — фильтровальный патрон; *8, 11, 14, 21* — зажимы; *9, 13* — термометры; *10* — диафрагма; *12* — тройник; *15, 19* — манометры; *16* — каплеуловитель; *17* — поглотитель влаги; *18* — подогреватель газа; *20* — реометр; *22* — воздуходувка.

Пробоотборная трубка *6*, фильтровальный патрон *7* и подогреватель газа *18* подключают к источнику тока напряжением *12* В через понижающий трансформатор *4*. Зажим *11* служит для отключения всей системы воздуходувки.

Проверяют герметичность системы, для чего закрывают зажим *21* и носик заборной трубки и включают воздуходувку *22*. При исправной системе реометр *20* должен показать отсутствие расхода газа, а ртутный манометр *19* должен показать перепад 50—200 мм рт. ст.

В фильтровальный патрон *7* вставляют фильтр, открывают зажим *21*, включают воздуходувку *22*; с помощью зажима *21* устанавливают расчетный расход газа. По мере осаждения пыли на фильтр его сопротивление возрастает, и расход газа через реометр *20* падает. Поэтому необходимо в процессе опыта вручную зажимом *21* поддерживать постоянный заданный расход газа через реометр *20*. После окончания опыта (продолжительность опыта составляет от 3—5 мин при запыленности газа 1—100 г/м^3 до 20—30 мин при запыленности газа 0,001—0,1 г/м^3) воздуходувку выключают, вынимают фильтр из патрона *7* и заменяют новым. Записывают дату проведения опыта, время начала и окончания опыта, номер фильтра, скорость отбора газа, температуру и разрежение перед реометром, температуру и разрежение в газоходе, динамический напор, атмосферное давление.

После проведения опытов пробоотборная трубка вынимается из газохода и прочищается. Собранная пыль взвешивается. Использованные фильтры высушивают в течение 2—3 ч в эксикаторе и взвешивают. Результаты измерений и расчетов записывают в журнал.

Перед измерением запыленности влажных газов необходимо определить влажность газа с помощью психрометра (см. приложение).

5. Обработка результатов измерений. Концентрацию (С г/м^3) пыли в газовом потоке при нормальных условиях определяют по формуле:

$$C=\frac{(m\pm a+b)}{V_0}\cdot 1000, \qquad (6)$$

где m — увеличение массы фильтра, г; a — изменение массы пустого фильтра, г; V_0 — отобранный объем газа при нормальных условиях (см. формулу (5)), л; b — количество пыли, осевшей в пробоотборной трубке, г.

Пример. Для определения запыленности газа взят бумажный фильтр, масса которого при первоначальном взвешивании была равна 1,12 г, после отбора газа в течение 25 мин с расходом 15 л/мин масса фильтра увеличилась до 1,24 г.

Масса контрольного фильтра при первом взвешивании составила 1,14 г, при втором — 1,18 г. После проведения пяти замеров пробоотборная трубка была прочищена и масса собранной пыли оказалась равной 0,015 г. Находим:

$$m=1{,}24-1{,}12=0{,}12 \text{ г},$$

$$a=1{,}14-1{,}18=-0{,}04 \text{ г},$$

$$b=\frac{0{,}015}{5}=0{,}003 \text{ г}.$$

По формуле (6)

$$C=\frac{0{,}12+0{,}003-0{,}04}{15\cdot 25}\cdot 1000=\frac{83}{375}=0{,}221\ \text{г/м}^3.$$

6. Техника безопасности. При определении запыленности газов в газоходах работающие должны быть обеспечены спецодеждой, необходимыми материалами и оборудованием в соответствии с требованиями безопасного проведения указанных работ на данном предприятии.

Площадки для производства замеров должны быть ограждены перилами и бортовыми листами согласно требованиям ГОСТ 12.2.062—81 и «Общих правил безопасности для предприятий и организаций металлургической промышленности». Работы на высоте следует проводить в соответствии с требованиями СНиП III-4—80.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Определение влажности газа по разности температур сухого и влажного термометров

При измерении влажности газа психрометрическим методом сухой термометр показывает температуру окружающего не насыщенного парами влаги газа, а смоченный термометр, помещенный в ту же среду, показывает равновесную температуру насыщенного парами влаги газа, которую приобретает также поверхность воды, испаряющейся из увлажненной марли или батиста.

Для измерения влажности газа применяют различные варианты психрометров. На рис. 29.7 показана схема психрометра, разработанного Гинцветметом, состоящего из двух одинаковых ртутных термометров сухого и смоченного, закрепленных в корпусе с помощью резиновых пробок *6*.

Ртутный шарик одного из термометров обернут марлей или батистом *2*, опущенным в воду, которая наливается в емкости *3*, *4* U-образного сосуда, прикрепленного к корпусу *1*. Чтобы уменьшить искажения показаний термометров в результате лучеиспускания, на ртутные баллоны термометров устанавливают экраны *5* из тонкой латуни. Корпус психрометра теплоизолирован асбестовой набивкой металлической коробки *7*.

Газ, влажность которого следует определить, очищается от пыли и направляется через входной патрубок психрометра *8*. Газ омывает сухой термометр, затем омывает смоченный термометр и выходит через патрубок *9*. Расход газа должен составлять 15—20 л/мин.

Парциальное давление водяного пара e определяют по формуле:

$$e=P_{\text{нас}}-c\ (t_{\text{с}}-t_{\text{в}})\ (P_{\text{атм}}+\Delta P_{\text{г}}), \qquad (7)$$

где $t_{\text{с}}$ — температура сухого термометра, °С; $t_{\text{в}}$ — температура смоченного термометра, °С; c — коэффициент, зависящий от скорости движения газа около смоченного термометра (при скорости газа выше 5 м/с $c=0{,}00066$); e — парциальное давление водяных паров в воздухе, мм рт. ст.; $P_{\text{нас}}$ — давление водяных паров при насыщении для данной температуры, мм рт. ст.

Значения парциального давления водяного пара в зависимости от температуры приведены в таблице.

Парциальное давление водяного пара в зависимости от температуры

t °C	e мм рт. ст.	t °C	e мм рт. ст.	t °C	e мм рт. ст.
0	4,58	34	39,9	64	179,3
5	6,5	35	42,2	65	187,5
6	7,0	36	44,6	66	196,1
7	7,5	37	47,1	67	205,0
8	8,0	38	49,7	68	214,2
9	8,6	39	52,4	69	223,7
10	9,2	40	55,3	70	233,7
11	9,8	41	58,3	71	243,9
12	10,5	42	61,5	72	254,6
13	11,2	43	64,8	73	265,7
14	12,0	44	68,3	74	277,2
15	12,8	45	71,9	75	298,1
16	13,6	46	75,7	76	301,4
17	14,5	47	79,6	77	314,1
18	15,5	48	83,7	78	327,3
19	16,5	49	88,0	79	341,0
20	17,5	50	92,6	80	355,1
21	18,7	51	97,2	85	433,6
22	19,8	52	102,1	90	525,8
23	21,1	53	107,2	95	633,9
24	22,4	54	112,5	100	760,0
25	23,8	55	118,0	105	906,1
26	25,2	56	123,8	110	1075
27	26,7	57	129,8	115	1268
28	28,3	58	136,1	120	1489
29	30,0	59	142,6	125	1741
30	31,8	60	149,4	130	2026
31	33,7	61	156,4	140	2712
32	35,7	62	163,8	150	3571
33	37,7	63	171,4	160	4636

Пример. Определить влажность газа в газоходе. При отборе пробы измерения производились с помощью психрометра Гинцветмета. Газ через психрометр проходил со скоростью 18 л/мин. Температура сухого термометра была равна 80 °С, а смоченного 62 °С. Температура газа в газоходе 87 °С. Атмосферное давление составляло 745 мм рт. ст., перепад давления в психрометре 120 мм рт. ст., а в газоходе 20 мм рт. ст.

По таблице находим, что при температуре 80 °С, упругость насыщенного пара равна 355,1 мм рт. ст.

По формуле (7) находим парциальное давление водяного пара в анализируемом газе при давлении, под которым находится психрометр

$$e = 355{,}1 - 0{,}00066\ (80 - 62)\ (745 - 120) = 347{,}68.$$

Парциальное давление водяного пара в газе будет равно

$$e_{\text{газох}} = \frac{347{,}68\ (745-20)}{745-120} = \frac{252068}{625} = 403{,}3\ \text{мм}.$$

Относительная влажность газа

$$\varphi = \frac{403{,}3}{468{,}7} = 0{,}86\ \ (\text{или } 86{,}0\ \%).$$

Точка росы для этого газа (при давлении 745 мм рт. ст.) равна 84 °С.

Парциальное давление насыщенного водяного пара при температуре 87 °С составляет 468,7 мм рт. ст. (см. таблицу).

Относительная влажность газа будет равна

$$\varphi = \frac{417{,}9}{468{,}7} = 0{,}892\ \ (\text{или } 89{,}2\ \%).$$

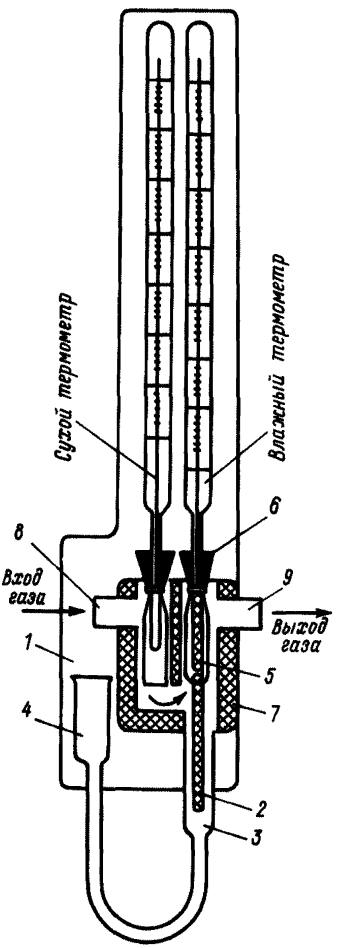


Рис. 29.7. Схема психрометра.

30. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 0,03—2 % [1]

1. Метод измерения. Метод основан на измерении интенсивности окраски красно-фиолетового комплексного соединения, образующегося при взаимодействии шестивалентного хрома с дифенилкарбазидом. Хромовый ангидрид, содержащийся в пыли, извлекают водной вытяжкой.

Окись хрома (III) окисляют до шестивалентного хрома сплавлением со щелочным плавнем. Железо, марганец отделяют в виде гидроокисей.

Погрешность не превышает ±25 %.

2. Средства измерений, реактивы, материалы: фотоэлектроколориметр, ГОСТ 12083—78;

весы лабораторные, ГОСТ 24104—80Е;

меры массы, ГОСТ 7328—82 Е;

мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;

посуда стеклянная, ГОСТ 23932—79Е;

натрия перекись;

натрий углекислый, чда, ГОСТ 83—79;

калий углекислый, чда, ГОСТ 4221—76;

натрий тетраборнокислый, чда, ГОСТ 4199—76, обезвоженный;

кислота уксусная, хч, ГОСТ 61—75;

кислота серная, чда, ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:9;

спирт этиловый ректифицированный технический, ГОСТ 18300—72;

дифенилкарбазид, ГОСТ 5859—78;

калий двухромовокислый, хч, ГОСТ 4220—75, перекристаллизованный и высушенный при 180 °С;

тигли платиновые, ГОСТ 6563—75;

тигли корундовые;

муфельная печь ($t_{макс}$ = 1000 °С);

индикаторная бумага «конго».

3. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Стандартный раствор двухромовокислого калия: 0,2829 г двухромовокислого калия растворить в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1000 см^3. Массовая концентрация хрома в стандартном растворе равна 0,0001 г/см^3.

Градуировочный раствор: 25 см^3 стандартного раствора помещают в мерную колбу емкостью 250 см^3 и доводят водой до метки. Массовая концентрация

---

[1] Методики разделов 30—48 подготовлены Всесоюзным научно-исследовательским и проектным институтом по очистке технологических газов, сточных вод и использованию вторичных энергоресурсов предприятий черной металлургии (В. Г. Анищенко, В. И. Бородин, Н. М. Гороховатская, И. П. Евсюкова, И. И. Немыкина, Е. П. Пличко, В. Н. Шаповалова, В. В. Шевченко, Л. И. Индык, В. В. Мельник, Т. И. Носенко, Л. А. Юрченко, Н. И. Филоненко).

хрома в градуировочном растворе равна 0,00001 г/см^3.

Смесь для сплавления: углекислый натрий, углекислый калий и тетраборнокислый натрий смешивают в соотношении 1:1:1.

Спиртовой раствор дифенилкарбазида концентрацией 0,2 % приготавливают следующим образом: 0,2 г реактива растворяют в 10 см^3 уксусной кислоты, приливают 90 см^3 этилового спирта и перемешивают; раствор используют свежеприготовленным.

Определение концентрации шестивалентного хрома

Фильтр АФА с пылью или навеску пыли массой в зависимости от массовой доли хрома, согласно табл. 30.1, помещают в стакан емкостью 100 см^3, прибавляют 50 см^3 горячей воды, накрывают часовым стеклом и нагревают 15—20 мин. Затем горячий раствор фильтруют через два фильтра «синяя лента» диаметром 9 и 11 см, вложенных один в другой, в мерную колбу 100—200 см^3 (согласно табл. 30.1) и промывают горячей водой 10—15 раз. Содержимое колбы охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Таблица 30.1

Массовая доля хрома, %	Навеска, г	Емкость колбы, см^3	Аликвота, см^3
Меньше 0,2	0,2	100	25
0,2—0,5	0,2	100	10
0,5— 1	0,2	200	10
1—2	0,1	200	10

Аликвоту раствора (согласно табл. 30.1) помещают в мерную колбу емкостью 100 см^3, нейтрализуют разбавленной серной кислотой (1:9) до переходной окраски бумажки «конго», разбавляют водой до 40—50 см^3, прибавляют 5 см^3 серной кислоты (1:9), 5 см^3 0,2 %-ного раствора дифенилкарбазида, перемешивают, доводят водой до 100 см^3 и снова перемешивают. Оптическую плотность полученного окрашенного раствора измеряют на фотоколориметре в кювете с толщиной слоя 10 мм при длине волны 530 нм. Раствором сравнения является раствор контрольного опыта. Концентрацию шестивалентного хрома находят по градуировочной зависимости.

Определение концентрации трехвалентного хрома

Фильтр с остатком пыли после определения хрома (VI) помещают в платиновый или корундовый тигель и озоляют в муфельной печи при температуре 400—600 °С. Пыль в корундовом тигле сплавляют с 4—6 г перекиси натрия при температуре 900—950 °С, в платиновом — с 5—6 г смеси для сплавления при температуре 950—1000 °С.

Остывший тигель со сплавом опускают в стакан емкостью 150—250 см^3, наливают 40—50 см^3 воды и слабо нагревают на электроплитке до полного выщелачивания расплава. Тигель вынимают, обмывают водой. К раствору прибавляют несколько капель спирта и кипятят 5—10 мин для разложения перекисных соединений.

После охлаждения раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу емкостью 100—200 см^3 (согласно табл. 30.1), доводят водой до метки и перемешивают. Отфильтровывают через сухой фильтр, отбросив первые порции фильтрата. Аликвоту раствора (согласно табл. 30.1) помещают в мерную колбу емкостью 100 см^3, разбавляют до 50 см^3 водой и далее продолжают, как при определении концентрации шестивалентного хрома. Концентрацию трехвалентного хрома в растворе находят по градуировочной зависимости.

В 6 мерных колб емкостью 100 см^3 помещают 1, 2, 4, 6, 8, 10 см^3 градуировочного раствора хрома, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,0001 г хрома, разбавляют до 25 см^3 водой, нейтрализуют разбавленной серной кислотой до переходной окраски бумажки «конго» и далее поступают, как при определении концентрации шестивалентного хрома.

По измеренным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им концентрациям строят градуировочную зависимость.

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю трехвалентного или шестивалентного хрома в пыли (X %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{aV \cdot 100}{mV_1},$$

где a — масса хрома, найденная по градуировочной зависимости, г; V — общий объем анализируемого раствора, см^3; V_1 — аликвота анализируемого раствора, см^3; m — навеска, г.

Концентрацию трехвалентного или шестивалентного хрома в газе (C г/м^3) вычисляют по формуле

$$C = \frac{bX}{100},$$

где b — концентрация пыли в газе, г/м^3.

5. Техника безопасности. [1] Требования техники безопасности соответствуют ГОСТ 1.26.77 и «Основным правилам безопасности в химических лабораториях».

6. Требования к квалификации оператора. При работе на атомно-абсорбционном спектрофотометре анализ выполняют сотрудники, имеющие специальную подготовку по работе с прибором.

При определении элементов фотометрическими методами сотрудник должен иметь навыки работы на фотоэлектроколориметре.

---

[1] Пункты «Техника безопасности» и «Требования к квалификации оператора» одинаковые для разделов 30—48.

31. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКИСИ ХРОМА ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 3—25 %

1. Метод измерения. Метод основан на разложении навески пыли путем сплавления со щелочным плавнем и титровании хромовой кислоты раствором соли Мора при использовании в качестве индикатора фенилантраниловой кислоты. Погрешность не превышает ±10 %.

2. Средства измерений, реактивы, материалы:

печь муфельная ($t_{макс}$ = 1100 °С);

весы лабораторные, ГОСТ 24 104—80Е;

меры массы, ГОСТ 7328—82Е;

мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;

посуда стеклянная, ГОСТ 23 932—79Е;

перекись натрия;

натрий углекислый, чда, ГОСТ 83—79;

калий углекислый, чда, ГОСТ 4221—76;

натрий тетраборнокислый, чда, ГОСТ 4190—76, обезвоженный;

тигли платиновые, ГОСТ 6563—75;

тигли корундовые;

кислота серная; чда, ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:5;

калий двухромовокислый, чда, ГОСТ 4220—75, дважды перекристаллизованный концентрацией 1/60 моль/дм^3 (4,900 г соли растворяют в мерной колбе емкостью 1000 см^3 и доводят водой до метки);

соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора), ГОСТ 4208—72;

кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77;

калий марганцовокислый, чда, ГОСТ 20 490—75;

кислота фенилантраниловая.

3. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Смесь для сплавления: углекислый натрий, углекислый калий и тетраборнокислый натрий в соотношении 1:1:1.

Для приготовления раствора соли Мора концентрацией 0,1 моль/дм^3 39,2 г соли Мора растворяют в 500 см^3 воды, прибавляют 100 см^3 серной кислоты (d = 1,84), охлаждают и доводят водой до 1000 см^3.

Для приготовления раствора марганцовокислого калия концентрацией 0,02 моль/дм^3 3,2 г реактива растворяют в 1000 см^3 воды. Используют через 7—10 сут.

Для приготовления раствора индикатора 0,2 г углекислого натрия растворяют в 50 см^3 воды, нагретой до 40—50 °С, прибавляют 0,2 г фенилантраниловой кислоты и доводят водой до 100 см^3.

Массовую концентрацию раствора соли Мора устанавливают по раствору двухромовокислого калия: отбирают в коническую колбу емкостью 300 см^3 10,0 см^3 1/60 моль/дм^3 раствора двухромовокислого калия, разбавляют до 100 см^3 водой, прибавляют 15 см^3 серной кислоты (d = 1,84), 5—6 капель

раствора индикатора и титруют раствором соли Мора до перехода окраски из винно-красной в зеленую.

Титр раствора соли Мора (T г/см^3) по окиси хрома вычисляют по формуле

$$T=\frac{10{,}0\cdot 0{,}002533}{V},$$

где V — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см^3; 10,0 — объем раствора двухромовокислого калия, взятый для титрования, см^3; 0,002533 — массовая концентрация раствора двухромовокислого калия 1/60 моль/дм^3 по окиси хрома, г/см^3.

Анализ проб

Фильтр АФА с пылью озоляют в тигле. Навеску пыли 0,1—0,2 г смешивают в корундовом тигле с 5—6 г перекиси натрия или в платиновом тигле с 5—6 г смеси для сплавления и сплавляют с перекисью натрия при 900—950 °С 20—30 мин, со смесью для сплавления при 1000—1050 °С 20—50 мин до полного разложения навески пробы. Остывший сплав вместе с тиглем опускают в стакан, в который предварительно налито 90 см^3 серной кислоты (1:5) и 2—3 см^3 раствора марганцовокислого калия 0,02 моль/дм^3. Стакан слабо нагревают на электроплитке до полного растворения сплава.

После растворения сплава тигель вынимают, обмывают водой, прибавляют 3—5 капель соляной кислоты и кипятят 5—7 мин после исчезновения окраски марганцовокислого калия. Остывший раствор титруют солью Мора, используя в качестве индикатора 5—6 капель раствора фенилантраниловой кислоты до перехода окраски из винно-красной в зеленую.

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю окиси хрома (X %) вычисляют по формуле

$$X=\frac{VT\cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см^3; T — титр раствора соли Мора по окиси хрома, г/см^3; m — навеска, г.

Концентрацию окиси хрома (C г/м^3) вычисляют по формуле

$$C=\frac{bX}{100},$$

где b — концентрация пыли в газе, г/м^3.

32. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ХРОМА АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 0,04—20 %

1. Метод измерения. Метод основан на измерении абсорбции света атомами хрома, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя смеси ацетилена с закисью азота, при длине волны 357,9 нм. Погрешность не превышает ±15 %.

2. Средства измерений, реактивы, материалы:

атомно-абсорбционный спектрофотометр;
лампа с полым хромовым катодом;
весы лабораторные, ГОСТ 24 104—80Е;
меры массы, ГОСТ 7328—82Е;
мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;
посуда стеклянная, ГОСТ 23 932—79Е;
ацетилен, ГОСТ 5457—75;
закись азота, ГОСТ 9293—74;
печь муфельная ($t_{макс}$ = 1000 °С);
тигли платиновые, ГОСТ 6563—75;
кислота азотная, чда, ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:1;
кислота соляная, чда, ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1, 5 %-ная;
кислота серная, чда, ГОСТ 4204—77;
кислота фтористоводородная, чда, ГОСТ 10 484—78;
калий пиросульфат безводный, чда, ГОСТ 7172—76;
аммоний хлористый, хч, ГОСТ 3773—75;
вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;
калий двухромовокислый, чда, ГОСТ 4212—76.

3. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Смесь для растворения: 3 части соляной кислоты (1:1) смешивают с 1 частью азотной (1:1).

Стандартные растворы хрома приготавливают следующим образом.

Раствор А: 2,828 г $K_2Cr_2O_7$ переносят в мерную колбу емкостью 1000 см^3, доливают 5 %-ной хлористоводородной кислотой до метки; 1 см^3 раствора А содержит 1 мг хрома.

Раствор Б: 10 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки 5 %-ной хлористоводородной кислотой; 1 см^3 раствора Б содержит 0,01 мг хрома.

Для приготовления исходного раствора пыли навеску пыли с массовой долей хрома от 0,1 до 20 %, равную 0,2 г, растворяют в стакане емкостью 200 см^3 в смеси кислот для растворения, которую добавляют порциями по 20 см^3. Общий объем смеси равен приблизительно 100 см^3. Раствор упаривают до влажного остатка (до полного удаления окислов азота и хлора). Остаток растворяют при нагревании в 20 см^3 азотной кислоты (1:1) и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Для пыли с массовой долей хрома менее 0,1 % берут навеску около 0,5 г и соответственно удвоенное количество смеси для растворения.

Если при предварительном испытании установлено, что пыль не растворяется полностью в смеси кислот, следует провести сплавление по следующей методике.

I. При содержании в пыли окиси кремния менее 3 % навеску пыли (см. таблицу) смешивают в платиновых тиглях с 5—10 г пиросульфата калия плавленого, обезвоженного. Перемешивают и сверху присыпают пиросульфатом калия. Тигель со смесью постепенно (в течение 20 мин) перемещают к середине муфельной печи и выдерживают 20—30 мин при температуре 800—850 °С до получения прозрачного расплава. Если на дне тигля просматривают несплавленный комочек смеси, следует добавить 2—3 г пиросульфата калия и продолжить сплавление в течение 10—15 мин. Для более удобного выщелачивания тигли с жидким расплавом охлаждают в наклонном положении. Остывшие расплавы выщелачивают раствором HCl (1:1) в объеме 20 $см^3$. Раствор упаривают до влажных солей, добавляют около 20 $см^3$ азотной кислоты (1:1) и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 $см^3$, доводят до метки, перемешивают.

II. Для анализа пыли с содержанием двуокиси кремния более 3 % кремний нужно предварительно удалить. Для этого к навеске пыли добавляют 7—10 капель концентрированной серной кислоты, 10 $см^3$ фтористоводородной кислоты и отгоняют пары серной кислоты на песчаной бане при температуре 400 °С, выпаривают досуха. Остаток растворяют горячей водой, добавляют 20 $см^3$ азотной кислоты (1:1), количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 $см^3$, доводят до метки, перемешивают.

Для измерения абсорбции растворы анализируемой пыли готовят согласно таблице.

Массовая доля хрома, %	Навеска пыли, г	Объем исходного раствора, $см^3$	Аликвота исходного раствора, $см^3$	Объем анализируемого раствора, $см^3$	Масса NH_4Cl, г
1—20	0,2	250	10	250	5
0,1—1,0	0,2	250	—	250	5
<0,1	0,5	250	—	250	5

Полученные растворы распыляют в пламени смеси ацетилена с закисью азота и измеряют абсорбцию света при длине волны 357,9 нм. Концентрацию хрома находят по градуировочной зависимости, которую строят для каждой серии измерений в координатах C мг/$дм^3$ — A мА (A — показания атомно-абсорбционного спектрофотометра).

Построение градуировочной зависимости

В 5 мерных колб емкостью 50 $см^3$ переносят аликвоты раствора Б: 2, 5, 10, 20 и 25 $см^3$, по 1 г хлорида аммония и доводят до метки 5 %-ным раствором HCl. Полученные градуировочные растворы содержат 0,4; 1; 2; 4; 5 мг/$дм^3$ хрома.

В 2 мерные колбы емкостью 25 см^3 переносят 15 и 20 см^3 раствора Б, по 0,5 г хлорида аммония и доводят до метки 5 %-ным раствором HCl. Эти градуировочные растворы содержат 6 и 8 мг/дм^3 хрома.

Измеряют их адсорбцию согласно п.3.1. Строят градуировочную зависимость в координатах C мг/дм^3 — A мА (A — показания атомно-абсорбционного спектрофотометра).

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю хрома (X %) рассчитывают по формуле

$$X=\frac{0{,}001CVV_2}{mV_1}\cdot 100,$$

где C — концентрация хрома, найденная по графику, мг/дм^3; V — объем исходного раствора, дм^3; V_1 — аликвота исходного раствора, взятая для приготовления анализируемого раствора, дм^3; V_2 — объем анализируемого раствора, дм^3; m — навеска пыли, г.

33. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 0,5—10 %

1. Метод измерения. Метод основан на взаимодействии кремниевой кислоты с молибдатом аммония и измерении интенсивности окраски восстановленного кремнемолибденового комплекса. Погрешность не превышает ±25 %.

2. Средства измерений, реактивы, материалы:

печь муфельная ($t_{макс}$=1000 °С);

тигли платиновые, ГОСТ 6563—75;

фотоэлектроколориметр, ГОСТ 12 083—78;

весы лабораторные, ГОСТ 24 104—80Е;

меры массы, ГОСТ 7328—82Е;

мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;

посуда стеклянная, ГОСТ 23 932—79Е;

натрий углекислый, хч, ГОСТ 83—79;

натрий тетраборнокислый, чда, ГОСТ 4199—76, обезвоженный;

калий углекислый, хч, ГОСТ 4221—76;

кислота аскорбиновая (витамин С), ГОСТ 4815—76;

кислота винная, ГОСТ 5817—77;

кислота уксусная, хч, ГОСТ 61—75, разбавленная 1:1;

аммоний молибденовокислый, хч, ГОСТ 3765—78;

натрия гидроокись, хч, ГОСТ 4328—77;

кислота кремниевая, хч, ГОСТ 4212—78, прокаленная при 1000 °С до постоянной массы;

кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:3;

кислота серная, хч, ГОСТ 4204—77, 0,125 моль/дм^3.

3. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Смесь для сплавления: углекислый натрий, безводный тетраборнокислый натрий и углекислый калий в соотношении 1:1:1.

Смесь восстановительная: 15,0 г винной и 1,0 г аскорбиновой кислоты растворяют на холоде в 100 $см^3$ воды; раствор пригоден в течение 4—5 сут.

Для приготовления 5 %-ного раствора молибденовокислого аммония 50 г реактива растворяют в 500—600 $см^3$ воды при нагревании, не доводя до кипения. Полученный раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», прибавляют 100 $см^3$ CH_3COOH (1:1). Если после прибавления уксусной кислоты раствор станет мутным, еще раз фильтруют; хранят в темной склянке в течение недели.

Стандартный раствор А двуокиси кремния с массовой концентрацией 0,000025 $г/см^3$ готовят из пробы стандартного или контрольного образца, состав которого подобен анализируемым пробам. Навеску пробы для стандартного раствора m г рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{0{,}000025 \cdot 250 \cdot 100}{X},$$

где 250 — общий объем пробы, $см^3$; X — массовая доля SiO_2 в стандартной или контрольной пробе, %.

Рассчитанную навеску смешивают в платиновом тигле с 4—5 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре 950—1000 °С в течение 20—25 мин. Остывший тигель со сплавом помещают в стакан, в который предварительно налито 60 $см^3$ соляной кислоты (1:3), нагретой до кипения. Сплав растворяют при нагревании без кипячения. После растворения сплава тигель вынимают, обмывают водой. Полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 250 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

Стандартный раствор Б двуокиси кремния: 0,10 г двуокиси кремния сплавляют с 2—2,5 г углекислого натрия в платиновом тигле. Сплав помещают в полиэтиленовый сосуд, содержащий 300 $см^3$ воды с 20 г гидроокиси натрия. После растворения сплава раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 500 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде. Массовая концентрация стандартного раствора Б двуокиси кремния 0,00020 $г/см^3$.

Градуировочный раствор В: 25,0 $см^3$ стандартного раствора помещают в мерную колбу емкостью 200 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают. Используют в день приготовления. Массовая концентрация градуировочного раствора В составляет 0,000025 $г/см^3$.

Анализ проб

Навеску пыли массой 0,1 г или фильтр АФА с пылью, предварительно озоленный, смешивают в платиновом тигле с 4—5 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре 950—1000 °С в течение 20—

25 мин. Остывший тигель со сплавом помещают в стакан, в который предварительно налито 60 см^3 соляной кислоты (1:3), нагретой до кипения. Растворяют при нагревании без кипячения. Полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 250 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

В мерную колбу емкостью 100 см^3 отбирают аликвоту раствора, равную 10 см^3, прибавляют 50 см^3 раствора серной кислоты концентрацией 0,125 моль/дм^3, 10 см^3 5 %-ного раствора молибдата аммония и оставляют на 15—20 мин, затем прибавляют 5 см^3 раствора восстановительной смеси, перемешивают, доливают до метки водой и снова перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора при длине волны 810 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, содержащий все применяемые реактивы.

Количество двуокиси кремния находят по градуировочной зависимости.

В 8 мерных колб емкостью 100 см^3 отбирают 1, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 16 см^3 стандартного раствора А (если стандартный раствор А отсутствует, то берут градуировочный раствор В), что соответствует 0,000025, 0,000075, 0,000125, 0,000175, 0,00025, 0,0003, 0,000375, 0,00040 г двуокиси кремния. В каждую колбу прибавляют воды до объема 20 см^3, 50 см^3 раствора серной кислоты 0,125 моль/дм^3 и далее поступают, как при анализе проб.

По найденным средним значениям оптической плотности из трех серий измерений и соответствующим им концентрациям двуокиси кремния строят градуировочную зависимость.

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю двуокиси кремния (X %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{aV \cdot 100}{V_1 m},$$

где a — масса двуокиси кремния, найденная по градуировочной зависимости, г; V — общий объем раствора, см^3; V_1 — аликвота раствора, см^3; m — навеска пыли, г.

Концентрацию двуокиси кремния (C г/м^3) вычисляют по формуле

$$C = \frac{bX}{100},$$

где b — концентрация пыли в газе, г/м^3.

34. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МАРГАНЦА ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 2—10 %

1. Метод измерения. Метод основан на прямом титровании соединений марганца двухвалентного стандартным раствором марганцовокислого калия. Для поддержания нужной кислотности среды прибавляют оксид цинка. В процессе титрования выпадает бурный осадок двуокиси марганца и образуется

свободная кислота. Погрешность не превышает ±10 %.

2. Средства измерения, реактивы, материалы:

весы лабораторные, ГОСТ 24 104—80Е;

меры массы, ГОСТ 7328—82Е;

мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;

посуда стеклянная, ГОСТ 23 932—79Е;

чашки или тигли платиновые, ГОСТ 6563—75;

кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77;

кислота серная, хч, ГОСТ 4204—77;

кислота фтористоводородная, чда, ГОСТ 10 484—78;

калий пиросернокислый, чда, ГОСТ 7172—76;

натрий углекислый, хч, ГОСТ 83—79;

перекись водорода, чда, ГОСТ 177—79, 3 %-ный раствор;

цинка оксид, ГОСТ 10 262—73, взмученный в воде в объемном отношении 1:1;

марганец сернокислый $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, чда, ГОСТ 435—77;

калий марганцовокислый, хч, ГОСТ 20 490—75.

3. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Для приготовления раствора марганцовокислого калия концентрацией 0,02 моль/дм^3 3,16 г реактива растворяют в 1 дм^3 воды; раствор годен к употреблению через 7—8 сут.

Для приготовления раствора сернокислого марганца концентрацией 0,05 моль/дм^3 12,0499 г реактива растворяют в мерной колбе емкостью 1000 см^3.

Определение титра марганцовокислого калия по марганцу

В коническую колбу емкостью 500 см^3 помещают 10,0 см^3 раствора марганца сернокислого, разбавляют до 50 см^3 водой, прибавляют 1—2 капли соляной кислоты, взмученной в воде оксид цинка до тех пор, пока после взбалтывания на дне не будет оставаться небольшой осадок оксида цинка. Полученную смесь разбавляют до 250—300 см^3 горячей водой и титруют раствором марганцовокислого калия до появления розовой окраски над осадком.

Титр раствора марганцовокислого калия (T, г/см^3) по марганцу вычисляют по формуле:

$$T = \frac{10 \cdot 54{,}94 \cdot 0{,}05}{V \cdot 1000},$$

где 10 — аликвота раствора сернокислого марганца, см^3; 54,94 — молярная масса эквивалента марганца, г/моль; 0,05 — молярная концентрация раствора сернокислого марганца, моль/л; V — объем раствора марганцовокислого калия, концентрацией 0,02 моль/дм^3, израсходованного на титрование, см^3.

Анализ проб

Навеску пыли массой 0,2—0,5 г разлагают одним из следующих способов.

Способ 1. Пробу помещают в стакан емкостью 100—150 см^3, прибавляют 10—15 см^3 соляной кислоты (1:1), 3 см^3 3 %-ного раствора перекиси водорода и растворяют при нагревании.

Способ 2. Пробу помещают в платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 1 см^3 серной кислоты, 5—7 см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. К остатку прибавляют 4—5 г пиросульфата калия и сплавляют при 800 °С в муфельной печи. Затем расплав выщелачивают водой с прибавлением 5—7 см^3 соляной кислоты.

После охлаждения раствор переводят в коническую колбу емкостью 400—500 см^3, нейтрализуют карбонатом натрия до выпадения осадка гидроокиси, растворяют гидроокись 1—2 каплями соляной кислоты и прибавляют взмученный в воде оксид цинка до тех пор, пока после взбалтывания жидкости на дне не будет оставаться небольшой осадок оксида цинка. Полученную смесь разбавляют 250—300 см^3 горячей воды, и горячий раствор титруют стандартным раствором перманганата калия.

При прибавлении из бюретки перманганата калия образуется осадок двуокиси марганца, который затрудняет наблюдения за изменением окраски раствора. Поэтому для ускорения анализа вначале прибавляют перманганат не по каплям, а сразу по 1—2 см^3. Смесь хорошо перемешивают и дают осадку в растворе отстояться, опуская колбу в горячую воду. Если раствор не окрашивается, то титрование продолжают. Незадолго до точки эквивалентности раствор просветляется быстро, отстаивание идет хорошо и при дотитровывании по каплям розовая окраска раствора становится ясно заметной. Ко второй порции сразу приливают почти все необходимое количество перманганата, дают осесть осадку и дотитровывают по каплям.

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю марганца (X %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot T \cdot 100}{m},$$

где V — объем марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см^3; T — титр раствора марганцовокислого калия по марганцу, г/см^3; m — навеска, г.

Концентрацию марганца (C г/см^3) вычисляют по формуле

$$C = \frac{bx}{100},$$

где b — концентрация пыли в газе, г/м^3.

35. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МАРГАНЦА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 0,02—2 %

1. Метод измерения. Метод основан на измерении интенсивности окраски раствора марганцевой кислоты, полученной при окислении ионов двухвалент-

ного марганца до семивалентного иоднокислым калием (периодатом) в сернокислой среде. Погрешность не превышает ±25 %.

2. Средства измерений, реактивы, материалы:

фотоэлектроколориметр, ГОСТ 12083—78;
весы лабораторные, ГОСТ 24104—80Е;
меры массы, ГОСТ 7328—82Е;
мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;
посуда стеклянная, ГОСТ 23932—79Е;
чашки платиновые и тигли, ГОСТ 6563—75;
кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77;
кислота азотная, хч, ГОСТ 4461—77;
кислота серная, хч, ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:4;
кислота ортофосфорная, хч, ГОСТ 6552—80;
кислота фтористоводородная, чда, ГОСТ 10484—78;
калий иоднокислый (периодат), чда, МРТУ—6—09—6598—70;
перекись водорода, чда, ГОСТ 177—77;
калий марганцовокислый, хч, ГОСТ 20490—75.

3. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Стандартный раствор марганца: 0,2877 г марганцовокислого калия помещают в стакан емкостью 300 $см^3$, прибавляют 20 $см^3$ серной кислоты (1:4) и по каплям при перемешивании перекись водорода до обесцвечивания раствора. Раствор выпаривают до начала кристаллизации. Остаток растворяют в 20—30 $см^3$ воды, охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. Массовая концентрация стандартного раствора по марганцу равна 0,0001 $г/см^3$.

Градуировочный раствор марганца: 50,0 $см^3$ стандартного раствора марганца помещают в мерную колбу емкостью 250 $см^3$. Массовая концентрация градуировочного раствора по марганцу равна 0,00002 $г/см^3$.

Подготовка проб

Навеску пыли массой 0,2—0,5 г разлагают одним из следующих способов.

Способ 1. Пробу помещают в стакан емкостью 100—150 $см^3$, прибавляют 10—15 $см^3$ соляной кислоты (1:1), 5 $см^3$ азотной кислоты и растворяют при нагревании. После растворения прибавляют 20 $см^3$ серной кислоты (1:4) и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты.

После охлаждения прибавляют 50 $см^3$ воды, растворяют соли при нагревании и отфильтровывают осадок через фильтр «белая лента» диаметром 9 см, промывая его горячей водой. Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 100 $см^3$, доводят до метки водой и перемешивают.

Способ 2. Пробу помещают в платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 1—3 $см^3$ серной кислоты (1:4), 5—7 $см^3$ фтористоводородной кислоты и выпаривают до выделения паров серной кислоты. К остатку прибавляют 50—60 $см^3$ воды, 7—8 $см^3$ серной кислоты (1:4), нагревают до растворения солей. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 $см^3$, доводят до метки водой и перемешивают.

Фильтр АФА озоляют в тигле и растворяют пыль одним из указанных способов.

Аликвоту раствора 5—25 см^3 помещают в стакан емкостью 100—150 см^3, разбавляют до 30 см^3 водой, прибавляют 10 см^3 ортофосфорной кислоты, 10 см^3 азотной кислоты, 0,3—0,4 г периодата калия, нагревают до кипения и оставляют при температуре 60—90 °С на 15—20 мин. Охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 50 см^3, доводят до метки водой и перемешивают.

Оптическую плотность измеряют при длине волны 530—550 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, содержащий все применяемые реактивы.

Количество марганца находят по градуировочной зависимости. Для построения градуировочной зависимости в 6 стаканов емкостью 150 см^3 наливают 1, 2, 4, 6, 8, 10 см^3 градуировочного раствора, что соответствует 0,00002, 0,00004, 0,00008, 0,00012, 0,00016, 0,0002 г марганца, прибавляют воду до объема 30 см^3, 10 см^3 ортофосфорной кислоты, 10 см^3 азотной кислоты, 0,3—0,4 г калия иоднокислого и далее поступают, как при анализе проб.

По измеренным значениям оптических плотностей и соответствующим им концентрациям марганца строят градуировочные зависимости.

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю марганца (X %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{aV \cdot 100}{mV_1},$$

где a — масса марганца, найденная по градуировочной зависимости, г, V — общий объем раствора, см^3, V_1 — аликвота раствора, см^3; m — масса навески, г.

Концентрацию марганца (C г/м^3) вычисляют по формуле

$$C = \frac{bx}{100},$$

где b — концентрация пыли в газе, г/м^3.

36. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МАРГАНЦА АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 0,1—55 %

1. Метод измерения. Метод основан на измерении абсорбции света атомами марганца, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя смеси ацетилена с воздухом при длине волны 279,5 нм. Погрешность не превышает ±10 %.

2. Средства измерений, реактивы, материалы:

атомно-абсорбционный спектрофотометр;

лампа с полным марганцевым катодом;

компрессор воздушный;

весы аналитические, ГОСТ 24104—80Е;
меры массы, ГОСТ 7328—82Е;
мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;
посуда стеклянная, ГОСТ 23932—79Е;
печь муфельная ($t_{макс}$ = 1000 °С);
тигли платиновые, ГОСТ 6563—75;
ацетилен, ГОСТ 5457--75;
кислота азотная, хч, ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:1;
кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1;
кислота серная, хч, ГОСТ 4204—77;
смесь для растворения: 3 части соляной кислоты (1:1) с 1 частью азотной кислоты (1:1);
кислота фтористоводородная, чда, ГОСТ 10484—78;
калий пиросернокислый (пиросульфат) безводный, чда, ГОСТ 7172—76;
вода дистиллированная, ГОСТ 6702—72;
марганец марки Мр ОО, ГОСТ 6008—75.

3.Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Стандартные растворы марганца приготавливают следующим образом.

Раствор А:1 г марганца растворяют при нагревании в 10 см^3 азотной кислоты (1:1), раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 1000 см^3 и доводят водой до метки; 1 см^3 раствора А содержит 1 мг марганца.

Раствор Б:10 см^3 раствора А переносят в мерную колбу емкостью 1000 см^3 и доводят водой до метки; 1 см^3 раствора Б содержит 0,01 мг марганца.

Подготовка проб

Навеску пыли, равную примерно 0,2 г, растворяют в стакане емкостью 200 см^3 в смеси кислот для растворения, которую добавляют порциями по 20 см^3. Общий объем смеси приблизительно равен 100 см^3. Раствор упаривают до влажного остатка (до полного удаления окислов азота и хлора). Остаток растворяют при нагревании в 20 см^3 азотной кислоты (1:1) и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Если при предварительном испытании установлено, что пыль не растворяется полностью в смеси кислот, следует провести сплавление по следующей методике.

I. При содержании двуокиси кремния меньше 3 % навеску пыли 0,2 г смешивают в платиновых тиглях с 5—7 г пиросульфата калия плавленого, обезвоженного. Перемешивают стеклянной палочкой и сверху присыпают пиросульфатом калия. Тигель со смесью постепенно (в течение 20 мин) перемещают к середине муфельной печи и выдерживают 20—30 мин при температуре 800—850 °С до получения прозрачного расплава. Если на дне тигля просматривается несплавленный комочек смеси, следует добавить 2—3 г пиросульфата калия и продолжить сплавление в течение 10—15 мин. Для более удобного выщелачивания тигли с жидким расплавом охлаждают в наклонном положении. Остывшие расплавы выщелачивают соляной кислотой (1:1) в объеме 20 см^3. Раствор упаривают до влажных солей, добавляют около 20 см^3

азотной кислоты (1:1) и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см^3, доводят до метки, перемешивают.

II. Для анализа пыли с содержанием двуокиси кремния более 3 % кремний нужно предварительно удалить. Для этого к навеске пыли добавляют 7—10 капель концентрированной серной кислоты, 10 см^3 фтористоводородной кислоты, отгоняют пары серной кислоты на песчаной бане при температуре 400 °С и выпаривают досуха.

Остаток растворяют горячей водой, добавляют 20 см^3 азотной кислоты (1:1), количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см доводят водой до метки, перемешивают.

Для измерения абсорбции исходные растворы образцов пыли разбавляют согласно таблице.

Массовая доля марганца, %	Навеска пыли, г	Объем исходного раствора, см^3	Аликвота исходного раствора, см^3	Объем анализируемого раствора, см^3
0,1 –5,0	0,2	250	– –	250
5 – 12	0,2	250	10	250
12	0,2	250	1	100

Растворы распыляют в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра (смесь ацетилена и воздуха) и измеряют абсорбцию при длине волны 279,5 нм. Концентрацию марганца находят по градуировочной зависимости, которую строят для каждой серии измерений.

В 5 мерных колб емкостью 50 см^3 переносят 5; 10; 15; 20 и 25 см^3 раствора Б и доводят водой до метки. Полученные градуировочные растворы содержат 1, 2, 3, 4 и 5 мг/дм^3 марганца. Измеряют их абсорбцию. Строят градуировочную зависимость в координатах C мг/дм^3 — A мА (A — показания атомно-абсорбционного спектрофотометра).

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю марганца (X %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{0{,}001CVV_2}{mV_1} \cdot 100,$$

где C — концентрация марганца, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3; V — объем исходного раствора, дм^3; V_1 — аликвота исходного раствора, взятая для приготовления анализируемого раствора, дм^3; V_2 — объем анализируемого раствора, дм^3; m — навеска исследуемой пыли, г.

37. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НИКЕЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 0,05—0,4 %

1. Метод измерения. Метод основан на образовании окрашенного соединения никеля с диметилглиоксимом в присутствии окислителей в щелочной

среде. От мешающих сопутствующих элементов никель отделяют экстракцией хлороформом. Медь в количествах до 3 % не мешает определению. Погрешность не превышает ±25 %.

2. Средства измерений, реактивы, материалы:

фотоэлектроколориметр, ГОСТ 12083—78;

весы аналитические, ГОСТ 24104—80Е;

меры массы, ГОСТ 7328—82Е;

мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;

посуда стеклянная, ГОСТ 23932—79Е;

кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1, 1:4 и 0,1 моль/дм^3;

калий-натрий виннокислый, чда, ГОСТ 5845—79, 20 %-ный раствор;

аммоний надсернокислый, хч; ГОСТ 20478—75, 10 %-ный раствор;

натрия гидроокись, хч, ГОСТ 4328—77, 10 %-ный раствор (хранят в сосуде из полиэтилена);

диметилглиоксим, ГОСТ 5828—77, 1 %-ный спиртовой раствор;

спирт этиловый ректифицированный технический, ГОСТ 18300—72;

хлороформ (трихлорметан), ГОСТ 20015—74;

кислота серная, хч, ГОСТ 4204—77;

кислота азотная, хч, ГОСТ 4461—67;

кислота фтористоводородная, чда, ГОСТ 10484—73, 40 %-ный раствор;

аммиак водный, чда, ГОСТ 3760—79, разбавленный 1:1 и 1:50;

гидроксиламин солянокислый, чда, ГОСТ 5456—79, 10 %-ный раствор;

тигли или чашки платиновые, ГОСТ 6563—75;

никель металлический, марка НО, ГОСТ 849—70.

3. Подготовка и проведение измерений.

Стандартный раствор никеля готовят следующим образом: 0,1 г никеля помещают в стакан емкостью 200 см^3, прибавляют 20 см^3 соляной кислоты (1:4) и 5—7 капель азотной кислоты. Раствор кипятят до удаления окислов азота, охлаждают, переливают в мерную колбу емкостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают; 1 см^3 стандартного раствора содержит 0,0001 г никеля.

Для приготовления градуировочного раствора никеля отбирают 25 см^3 стандартного раствора в мерную колбу емкостью 250 см^3 и доводят до метки водой; 1 см^3 градуировочного раствора содержит 0,00001 г никеля.

Подготовка проб

Фильтр АФА перед анализом озоляют и далее обрабатывают одним из способов.

Способ 1. Пробу пыли массой 0,2 г помещают в платиновую чашку или тигель, смачивают водой, прибавляют 0,5 см^3 серной кислоты, 5—7 см^3 плавиковой кислоты и выпаривают на песчаной бане досуха. К остатку в чашке прибавляют 20 см^3 соляной кислоты (1:1) и нагревают до полного растворения солей. Раствор наливают в мерную колбу емкостью 100 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Способ 2. Пробу пыли массой 0,2 г помещают в стакан емкостью 200 см^3, прибавляют 30 см^3 соляной кислоты (1:1), 10 см^3 азотной кислоты (1:1) и растворяют при нагревании до удаления окислов азота. Остаток

кремниевой кислоты отфильтровывают через фильтр «белая лента» диаметром 9 см, промывают 8—10 раз горячей водой. Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 100 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

Анализ проб.

Аликвоту раствора 5—25 $см^3$ наливают в стакан емкостью 100—150 $см^3$, прибавляют 10 $см^3$ калий-натрия виннокислого, 5 $см^3$ раствора гидроксиламина солянокислого, нейтрализуют раствором аммиака (1:1) по индикаторной бумаге «Конго». Затем раствор переливают в делительную воронку емкостью 150 $см^3$, прибавляют 5 $см^3$ диметилглиоксима, перемешивают и трижды экстрагируют диметилглиоксимат никеля 5 $см^3$ хлороформа в течение 1 мин. После расслаивания жидкостей хлороформный слой сливают в другую делительную воронку. Соединенные хлороформные экстракты взбалтывают с 10 $см^3$ аммиака (1:50), сливают хлороформный слой в третью делительную воронку, а водный слой встряхивают с 2 $см^3$ хлороформа, который затем присоединяют к промытому экстракту.

Никель дважды реэкстрагируют раствором соляной кислоты 0,1 $моль/дм^3$, прибавляя к экстракту 10 и 5 $см^3$ кислоты соответственно, встряхивая воронку в течение 1 мин.

Объединенные солянокислые растворы переносят в мерную колбу емкостью 100 $см^3$, прибавляют 5 $см^3$ раствора калия-натрия виннокислого, 10 $см^3$ гидроокиси натрия, 10 $см^3$ надсернокислого аммония и 2 $см^3$ раствора диметилглиоксима (после добавления каждого реактива раствор перемешивают), доливают водой до метки, перемешивают и через 10—15 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 520—540 нм в кювете с толщиной слоя 30 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Массовую долю никеля находят по градуировочной зависимости.

Построение градуировочной зависимости

В 5 мерных колб емкостью 100 $см^3$ помещают аликвоты градуировочного раствора, равные 2, 4, 6, 8, 10 $см^3$, соответствующие 0,00002; 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,0001 г никеля. В каждую колбу прибавляют 15 $см^3$ раствора соляной кислоты 0,1 $моль/дм^3$, 5 $см^3$ раствора калий-натрия виннокислого, 10 $см^3$ раствора гидроокиси натрия, 10 $см^3$ надсернокислого аммония, 2 $см^3$ раствора диметилглиоксима и далее поступают как при анализе проб.

По измеренным значениям оптической плотности и соответствующим им концентрациям никеля строят градуировочную зависимость.

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю никеля (X %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{aV \cdot 100}{mV_1},$$

где a — масса никеля, найденная по градуировочной зависимости, г; V — общий объем раствора, $см^3$; V_1 — аликвота раствора, $см^3$; m — навеска, г.

Концентрацию никеля (C $г/м^3$) вычисляют по формуле

$$C = \frac{bX}{100},$$

где b — концентрация пыли в газе, $г/м^3$.

38. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НИКЕЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 0,05—0,3 %

1. Метод измерения. Метод основан на измерении абсорбции света атомами никеля, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя смеси ацетилена с воздухом при длине волны 232,0 нм. Погрешность не превышает ±15 %.

2. Средства измерений, реактивы, материалы:

атомно-абсорбционный спектрофотометр;
лампа с полым никелевым катодом;
весы лабораторные, ГОСТ 24 104—80Е;
меры массы, ГОСТ 7328—82Е;
мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;
посуда стеклянная, ГОСТ 23 932—79Е;
ацетилен, ГОСТ 5457—75;
компрессор воздушный;
печь муфельная ($t_{макс}$ = 1000 °С);
тигли платиновые, ГОСТ 6563—75;
никель, марка НО, ГОСТ 849—70;
кислота азотная, хч, ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:1;
кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1;
кислота серная, хч, ГОСТ 4204—77;
кислота фтористоводородная, чда, ГОСТ 10 484—78;
калий пиросульфат, безводный, чда, ГОСТ 7172—76;
вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

3. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Смесь для растворения: 3 части соляной кислоты (1:1) и 1 часть азотной кислоты (1:1).

Стандартные растворы никеля приготавливают следующим образом.

Раствор А:1 г никеля растворяют при нагревании в 50 см^3 азотной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 1000 см^3, доливают до метки водой; 1 см^3 раствора А содержит 1 мг никеля.

Раствор Б:10 см^3 раствора А переносят в мерную колбу емкостью 1000 см^3 и доводят водой до метки; 1 см^3 раствора Б содержит 0,01 мг никеля.

Подготовка проб

Навеску пыли 0,2 г растворяют в стакане емкостью 200 см^3 в смеси кислот для растворения, которую добавляют порциями по 20 см^3. Общий объем смеси приблизительно равен 100 см^3. Раствор упаривают до влажного остатка (до полного удаления окислов азота и хлора). Остаток растворяют при нагревании в 20 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Если при предварительном испытании установлено, что пыль не растворяется полностью в смеси кислот, следует провести сплавление по следующей методике.

I. При содержании в пыли двуокиси кремния менее 3 % навеску пыли 0,2 г смешивают в платиновых тиглях с 5—7 г пиросульфата калия плавленого, обезвоженного. Перемешивают стеклянной палочкой и сверху присыпают пиросульфатом калия. Тигель со смесью постепенно (в течение 20 мин) перемещают к середине муфельной печи и выдерживают 20—30 мин при температуре 800—850 °С до получения прозрачного расплава. Если на дне тигля просматривается несплавленный комочек смеси, следует добавить 2—3 г пиросульфата калия и продолжить сплавление в течение 10—15 мин. Для более удобного выщелачивания тигли с жидким расплавом охлаждают в наклонном положении. Остывшие расплавы выщелачивают раствором HCl (1:1) в объеме 20 $см^3$. Раствор упаривают до влажных солей, добавляют около 20 $см^3$ азотной кислоты (1:1) и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 $см^3$, доводят до метки, перемешивают.

II. Для анализа пыли с содержанием двуокиси кремния более 3 % кремний нужно предварительно удалить. Для этого к навеске пыли добавляют 7—10 капель концентрированной серной кислоты, 10 $см^3$ фтористоводородной кислоты, отгоняют пары серной кислоты на песчаной бане при температуре 400 °С и выпаривают досуха. Остаток растворяют горячей водой, добавляют 20 $см^3$ азотной кислоты (1:1), количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 $см^3$, доводят водой до метки, перемешивают.

Анализ проб

Растворы распыляют в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра (смесь ацетилен — воздух) и измеряют абсорбцию при длине волны 232,0 нм. Концентрацию никеля находят по градуировочной зависимости, которую строят для каждой серии измерений.

В мерные колбы емкостью 100 $см^3$ переносят соответственно 5, 10, 20 $см^3$ раствора Б, доводят водой до метки. Полученные градуировочные растворы содержат 0,5; 1; 2 $мг/дм^3$ никеля. Измеряют их адсорбцию. Строят градуировочную зависимость в координатах C $мг/дм^3$ — A мА (A — показания атомно-абсорбционного спектрофотометра).

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю никеля (X %) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{0{,}001CV \cdot 100}{m},$$

где C — концентрация никеля, найденная по градуировочной зависимости, $мг/дм^3$; V — объем исходного раствора, $дм^3$; m — масса исследуемой пыли, г.

39. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИНКА КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 0,5—4 %

1. Метод измерения. Метод основан на отделении цинка от сопутствующих элементов и последующем титровании ионов цинка раствором трилона Б в ацетатно-буферной среде в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого. Погрешность не превышает ±25 %.

2. Средства измерений, реактивы, материалы:

весы лабораторные, ГОСТ 24 104—80Е;
меры массы, ГОСТ 7328—82Е;
мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;
посуда стеклянная, ГОСТ 23 932—79Е;
кислота азотная, хч, ГОСТ 4461—71, разбавленная 1:1;
кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1, 1:3, 2; 0,5; 0,01 моль/дм^3;
цинк металлический гранулированный, хч, ГОСТ 3640—75;
водорода перекись (пергидроль), чда, ГОСТ 177—79;
аммиак водный, чда, ГОСТ 3760—79, разбавленный 1:1;
спирт этиловый гидролизный ректифицированный, ГОСТ 18 300—72;
фенолфталеин, ГОСТ 5859—71;
аммоний уксуснокислый, чда, ГОСТ 3117—78;
натрий хлористый, хч, ГОСТ 4235—71;
ксиленоловый оранжевый;
трилон Б (комплексон III, двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), ГОСТ 10 652—73;
анионит АВ-17;
натрий углекислый, хч, ГОСТ 83—79;
калий углекислый, хч, ГОСТ 4221—76.
натрий тетраборнокислый, чда, ГОСТ 4199—76, обезвоженный;
хроматографическая колонка диаметром 10 мм, высотой 200 мм;
стекловата;
уротропин, раствор концентрацией 300 г/дм^3;
аммоний азотнокислый, чда, ГОСТ 22 867-77, 2 %-ный раствор.

3. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Растворы соляной кислоты 2; 0,5 и 0,01 моль/дм^3 готовят следующим образом: соответственно 166; 41,5 и 0,83 см^3 соляной кислоты разбавляют водой до 1000 см^3.

Раствор цинка хлористого 0,025 моль/дм^3 готовят следующим образом: 1,6344 г металлического цинка помещают в стакан емкостью 250—300 см^3 и растворяют при нагревании в 35—40 см^3 разбавленной соляной кислоты. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу емкостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Спиртовой раствор фенолфталеина готовят следующим образом: 1 г фенолфталеина растворяют в 60 см^3 этилового спирта, приливают 40 см^3 воды и перемешивают.

Буферную смесь готовят следующим образом: 500 г уксусного аммония растворяют в 1000 $см^3$ воды, добавляют 30 $см^3$ уксусной кислоты и перемешивают.

Индикатор ксиленоловый оранжевый готовят следующим образом: 0,1 г ксиленолового оранжевого растирают с 10 г хлористого натрия.

Раствор трилона Б концентрацией 0,025 моль/$дм^3$ готовят следующим образом: 9,3 г трилона Б помещают в стакан емкостью 300—400 $см^3$ и растворяют в 200—250 $см^3$ воды, доливают до метки водой и перемешивают.

Смесь для сплавления состоит из углекислого натрия, безводного тетраборнокислого натрия, углекислого калия в соотношении 1:1:1.

Определение титра раствора трилона Б по цинку

В коническую колбу емкостью 250—300 $см^3$ отбирают 25 $см^3$ 0,025 моль/$дм^3$ раствора хлористого цинка, прибавляют 25—30 $см^3$ воды, 2—3 капли фенолфталеина. По каплям прибавляют раствор аммиака до появления малиновой окраски, затем разбавленную соляную кислоту (1:1) до обесцвечивания раствора, 15 $см^3$ буферной смеси, 0,1—0,15 г индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором трилона Б концентрацией 0,025 моль/$дм^3$ до перехода малиново-красной окраски в желтую.

Титр раствора трилона Б (T г/$см^3$) по цинку вычисляют по формуле

$$T = \frac{25 \cdot 0{,}025 \cdot 65{,}38}{V_1 \cdot 100},$$

где 25 — аликвота раствора хлористого цинка, $см^3$; 0,025 — молярная концентрация раствора хлористого цинка, моль/$дм^3$; 65,38 — молекулярная масса цинка, г; V_1 — объем раствора трилона Б концентрацией 0,025 моль/$дм^3$, израсходованный на титрование, $см^3$.

Приготовление колонки

80—100 г анионита помещают в стакан емкостью 250—300 $см^3$, промывают 2—3 раза водой способом декантации, приливают такое количество воды, чтобы она покрыла анионит, и оставляют для набухания на 12 ч. После этого анионит можно применять для заполнения колонки. В нижнюю часть колонки помещают слой стеклянной ваты высотой 20—25 мм, в колонку наливают воду на $\frac{3}{4}$ высоты, после чего ее заполняют анионитом, высота слоя которого должна быть 120—150 мм. Над анионитом должен оставаться слой воды высотой 20—30 мм. В заполненной колонке не должно быть пузырьков воздуха.

Колонку промывают 50—60 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрацией 0,05 моль/$дм^3$, для того чтобы очистить анионит от железа.

Перед пропусканием анализируемого раствора через колонку анионит промывают 70 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрацией 2 моль/$дм^3$ с расходом 1—1,5 $см^3$/мин.

Пробу пыли разлагают одним из следующих способов.

Способ 1. Навеску пыли массой 0,2 г помещают в стакан емкостью 100—150 $см^3$, прибавляют 20 $см^3$ соляной кислоты (1:1) и 1—2 $см^3$ азотной кислоты (1:1), накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. Полученный раствор выпаривают досуха. К остатку прибавляют 50 $см^3$ воды, 20 $см^3$ соляной кислоты (1:1) и растворяют соли при нагревании.

Способ 2. Навеску пыли массой 0,2 г помещают в платиновый тигель, смешивают с 7—10 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре 950—1000 °С до полного разложения пробы. После охлаждения тигель с расплавом помещают в стакан емкостью 400 $см^3$, прибавляют 50 $см^3$ воды, 20 $см^3$ соляной кислоты и растворяют при нагревании. После растворения тигель вынимают из стакана и обмывают водой.

Если в пробе пыли есть хром, содержимое стакана выпаривают до объема 10—15 $см^3$, прибавляют 2—3 $см^3$ перекиси водорода для восстановления хрома, обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают до состояния влажных солей. Затем прибавляют 50—70 $см^3$ воды, растворяют соли при нагревании.

В растворе, полученном после разложения пробы, осадок кремниевой кислоты отфильтровывают через фильтр средней плотности, промывая его 7—10 раз водой. Полученный фильтрат выпаривают до объема 30—40 $см^3$, нейтрализуют аммиаком до появления осадка гидроокисей, который растворяют соляной кислотой (1:1). Затем к раствору приливают 16 $см^3$ соляной кислоты (1:1) и воду до объема 100 $см^3$.

Раствор пропускают через колонку с анионитом с расходом 1—1,5 $см^3$/мин. Стакан обмывают 3—4 раза по 20—25 $см^3$ раствором соляной кислоты концентрацией 2 моль/$дм^3$, который затем пропускают через колонку, промывную жидкость отбрасывают.

Если в пробе пыли присутствует свинец, то перед десорбцией цинка проводят десорбцию свинца. Пропускают через колонку 90—100 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрацией 8 моль/$дм^3$ с расходом 1—1,5 $см^3$/мин. Элюат отбрасывают. Для десорбции цинка через колонку с анионитом пропускают 90—100 $см^3$ раствора соляной кислоты 0,01 моль/$дм^3$ с расходом 1—1,5 $см^3$/мин.

Элюат после десорбции цинка и промывные растворы собирают в стакан емкостью 400 $см^3$, выпаривают до объема примерно 50 $см^3$. Переводят количественно в коническую колбу емкостью 250 $см^3$, прибавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина и по каплям разбавленный аммиак до появления малиновой окраски. Затем прибавляют по каплям разбавленную 1:1 соляную кислоту до обесцвечивания раствора, 15 $см^3$ буферной смеси, 0,1—0,15 г индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором трилона Б 0,025 моль/$дм^3$ до перехода окраски раствора из малиново-красной в желтую.

Если в пробе пыли не содержатся тяжелые металлы (Pb, Sn, Cr), то ход анализа можно упростить. После разложения пробы способом 1 или 2 разложенную пробу пыли горячей водой разбавить до 80—100 $см^3$, нейтрализовать разбавленным аммиаком до появления осадка гидроокисей, которые растворить несколькими каплями разбавленной 1:3 соляной кислоты. Затем прилить раствор уротропина в количестве 20—30 $см^3$. После нагревания раствора в течение 10 мин при 70—80 °С отфильтровать в стакан емкостью 400 $см^3$, про-

мыть фильтр несколько раз горячим 2 %-ным раствором азотно-кислого аммония. Затем упарить раствор до объема 50 см^3, охладить и оттитровать цинк трилоном Б, как описано выше.

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю цинка (X %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{VT \cdot 100}{m},$$

где V — объем 0,025 м раствора трилона Б, израсходованный на титрование цинка в анализируемом растворе, см^3; T — титр раствора трилона Б по цинку, г/см^3; m — навеска пыли, г.

Концентрацию цинка (C г/м^3) вычисляют по формуле

$$C = \frac{bX}{100},$$

где b — концентрация пыли в газе, г/м^3.

40. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИНКА АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 0,1—2,0 %

1. Метод измерения. Метод основан на измерении абсорбции света атомами цинка, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя смеси ацетилена с воздухом, при длине волны 213,9 нм. Погрешность не превышает ±15 %.

2. Средства измерений, реактивы, материалы:

атомно-абсорбционный спектрофотометр;
лампа с полым цинковым катодом;
весы лабораторные, ГОСТ 24 104—80Е;
меры массы, ГОСТ 7328—82Е;
мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;
посуда стеклянная, ГОСТ 23 932—79Е;
ацетилен, ГОСТ 5457—75;
компрессор воздушный;
печь муфельная ($t_{макс}$ = 1000 °С);
тигли платиновые, ГОСТ 6563—75;
цинк, марка ЦО, ГОСТ 3640—79;
кислота азотная, хч, ГОСТ 4461—77, разбавленная (1:1);
кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77, разбавленная (1:1);
кислота серная, хч, ГОСТ 4204—77;
кислота фтористоводородная, чда, ГОСТ 10 484—78;
калий пиросульфат, безводный, чда, ГОСТ 7172—76;
вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

3. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Смесь для растворения: 3 части соляной кислоты (1:1) и 1 часть азотной кислоты (1:1).

Раствор А: 1 г цинка растворяют при нагревании в 50 $см^3$ азотной кислоты (1:1), раствор переводят в мерную колбу емкостью 1000 $см^3$ и доливают водой до метки; 1 $см^3$ раствора А содержит 1 мг цинка.

Раствор Б: 10 $см^3$ раствора А переносят в мерную колбу емкостью 1000 $см^3$ и доводят водой до метки; 1 $см^3$ раствора Б содержит 0,01 мг цинка.

Анализ проб

Навеску пыли массой 0,2 г растворяют в стакане емкостью 200 $см^3$ в смеси кислот для растворения, которую добавляют порциями по 20 $см^3$. Общий объем смеси равен приблизительно 100 $см^3$. Раствор упаривают до влажного остатка (до полного удаления окислов азота и хлора). Остаток растворяют при нагревании в 20 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

Если при предварительном испытании установлено, что пыль не растворяется в смеси кислот, следует провести сплавление по следующей методике.

I. При содержании в пыли окиси кремния менее 3 % навеску пыли 0,2 г смешивают в платиновых тиглях с 5—7 г пиросульфата калия плавленого, обезвоженного. Перемешивают стеклянной палочкой и сверху присыпают пиросульфатом калия. Тигель со смесью постепенно (в течение 20 мин) перемещают к середине муфеля и выдерживают 20—30 мин при температуре 800—850 °С до получения прозрачного расплава. Если на дне тигля просматривается несплавленный комочек смеси, следует добавить 2—3 г пиросульфата калия и продолжить сплавление в течение 10—15 мин. Для более удобного выщелачивания тигли с жидким расплавом охлаждают в наклонном положении. Остывшие расплавы выщелачивают раствором HCl (1:1) в объеме 20 $см^3$. Раствор упаривают до влажных солей, добавляют около 20 $см^3$ азотной кислоты (1:1) и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 $см^3$, доводят до метки, перемешивают.

II. Для анализа пыли с содержанием двуокиси кремния более 3 % кремний нужно предварительно удалить. Для этого к навеске пыли добавляют 7—10 капель концентрированной серной кислоты, 10 $см^3$ фтористоводородной кислоты, отгоняют пары серной кислоты на песчаной бане при температуре 400 °С и выпаривают досуха. Остаток растворяют горячей водой, добавляют 20 $см^3$ азотной кислоты (1:1), количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 $см^3$, доводят до метки водой, перемешивают.

Исходный раствор пыли в количестве 50 $см^3$ переносят в мерную колбу емкостью 250 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

Растворы распыляют в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра (смесь ацетилена и воздуха) и измеряют абсорбцию при длине волны 213,9 нм. Концентрацию цинка находят по градуировочной зависимости, которую строят для каждой серии измерений.

В мерные колбы емкостью 200, 100, 100, 50, 50 $см^3$ переносят аликвоты

раствора Б в количестве соответственно 5, 5, 10, 10 и 20 см^3, доводят до метки водой и перемешивают. Полученные градуировочные растворы содержат 0,25; 0,5; 1; 2; 4 мг/дм^3 цинка. Измеряют абсорбцию градуировочных растворов. Строят градуировочную зависимость в координатах C мг/дм^3 — A мА (A — показания атомно-абсорбционного спектрофотометра).

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю цинка (X %) рассчитывают по формуле

$$X=\frac{0{,}001CVV_2}{mV_1}\cdot 100,$$

где C — концентрация цинка, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3; V — объем исходного раствора, дм^3; V_1 — аликвота исходного раствора, взятая для приготовления анализируемого раствора, дм^3; V_2 — объем анализируемого раствора, дм^3; m — навеска пыли, г; $\frac{V_2}{V_1}=5$.

41. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛЮМИНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 0,05—1,5 %

1. Метод измерения. Метод основан на измерении интенсивности окраски красного лака алюминия с алюминоном. Влияние трехвалентного железа устраняется восстановлением его до двухвалентного. Погрешность не превышает ±25 %.

2. Средства измерения, реактивы, материалы:

фотоэлектроколориметр, ГОСТ 12 083—78;

весы лабораторные, ГОСТ 24 104—80Е;

меры массы, ГОСТ 7328—82Е;

мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;

посуда стеклянная, ГОСТ 23 932—79Е;

кислота фтористоводородная, чда, ГОСТ 10 484—78;

кислота серная, хч, ГОСТ 4204—77;

кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1, 1:4;

кислота азотная, хч, ГОСТ 4204—77;

кислота аскорбиновая пищевая, ГОСТ 4815—76, свежеприготовленная, 2 %-ный раствор;

кислота уксусная, хч, ГОСТ 61—75;

натрий уксуснокислый, чда, ГОСТ 199—78;

аммиак водный, чда, ГОСТ 3760—79, разбавленный 1:1;

алюминон (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты), ГОСТ 9859—74, 0,1 %-ный раствор, готовят за сутки до применения;

алюминий металлический, ГОСТ 11 069—74;

окись железа, хч, ГОСТ 4173—77;

чашка платиновая, ГОСТ 6563—75;

печь муфельная.

2. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Для приготовления буферного раствора с pH 4,7 к 3 $см^3$ ледяной уксусной кислоты прибавляют 6,8 г уксуснокислого натрия и разбавляют водой до 1 $дм^3$.

Стандартный раствор алюминия готовят следующим образом: 0,5 г металлического алюминия растворяют в 100 $см^3$ соляной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 500 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. Массовая концентрация алюминия в стандартном растворе — 0, 001 $г/см^3$.

Градуировочный раствор алюминия: 10,0 $см^3$ стандартного раствора помещают в мерную колбу емкостью 1000 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают. Массовая концентрация алюминия в градуировочном растворе равна 0, 00001 $г/см^3$.

Железо хлорное: 0,5 г окиси железа помещают в коническую колбу емкостью 350 $см^3$, приливают 50 $см^3$ соляной кислоты (1:1) и, накрыв колбу стеклянным шариком, нагревают на водяной бане до полного растворения. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 500 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают. Массовая концентрация окиси железа в растворе равна 0,001 $г/см^3$.

Подготовка проб

Навеску пыли 0,2 г разлагают одним из следующих способов.

Способ 1. Пробу помещают в стакан емкостью 100—150 $см^3$, прибавляют 20 $см^3$ соляной кислоты (1:1), 5 $см^3$ азотной кислоты и растворяют при нагревании. После растворения разбавляют до 50 $см^3$ водой и отфильтровывают осадок кремниевой кислоты через фильтр «белая лента» диаметром 9 см, промывая его горячей водой. Фильтрат собирают в мерную колбу соответствующей емкости (см. таблицу), доводят до метки водой и перемешивают.

Массовая доля алюминия, %	Емкость колбы, $см^3$	Аликвота раствора, $см^3$
0,05—0,3	100	10,0
0,3 —0,6	100	5,0
0,6- 1,0	200	2,5
1,0	250	2,0

Способ 2. Пробу помещают в платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 1 $см^3$ серной кислоты, 5—7 $см^3$ фтористоводородной кислоты и выпаривают на песчаной бане досуха. Чашку с остатком прокаливают в муфельной печи до удаления паров серного ангидрида. После охлаждения в чашку прибавляют 20—25 $см^3$ воды, 20 $см^3$ соляной кислоты (1:1) и растворяют остаток в чашке при нагревании. После растворения содержимое чашки переводят в мерную колбу соответствующей емкости (см. таблицу).

Фильтр АФА озоляют в тигле и далее разлагают способом 1 или 2.

В мерную колбу емкостью 100 см^3 отбирают аликвоту раствора в соответствии с таблицей, прибавляют 2 см^3 раствора аскорбиновой кислоты и перемешивают.

В колбу прибавляют воды до объема 20 см^3 и нейтрализуют аммиаком (1:1) до появления сиреневой или светло-коричневой окраски раствора. Затем при перемешивании прибавляют соляную кислоту (1:4) до обесцвечивания раствора, 30 см^3 буферного раствора и перемешивают. Затем прибавляют 2 см^3 раствора алюминона, доливают до метки буферный раствор, перемешивают и через 40 мин измеряют оптическую плотность окрашенного раствора при длине волны 530 нм в кювете с толщиной слоя 2,0 см по отношению к оптической плотности контрольного раствора.

Содержание алюминия находят по градуировочной зависимости.

Построение градуировочной зависимости

В 5 мерных колб емкостью 100 см^3 наливают 2, 4, 6, 8, 10 см^3 градуировочного раствора, что соответствует 0,00002; 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,0001 г алюминия, прибавляют 5 см^3 хлорного железа, разбавляют до 20 см^3 водой и далее поступают, как при анализе проб. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им концентрациям строят градуировочную зависимость.

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю алюминия (X %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{aV}{mV_1} \cdot 100,$$

где a — масса алюминия, найденная по градуировочной зависимости, г; V — общий объем раствора, см^3; V_1 — аликвота раствора, взятая для определения, см^3; m — навеска пыли, г.

Концентрация алюминия (Cг/м^3) вычисляют по формуле

$$C = \frac{bX}{100},$$

где b — концентрация пыли в газе, г/м^3.

42. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛЮМИНИЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 0,4—3,3 %

1. Метод измерения. Метод основан на измерении абсорбции света атомами алюминия, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя смеси ацетилена с закисью азота, при длине волны 309,3 нм. Погрешность не превышает ±25 %.

2. Средства измерения, реактивы, материалы:
атомно-абсорбционный спектрофотометр;
лампа с полым алюминиевым катодом;
весы лабораторные, ГОСТ 24 104—80Е;
меры массы, ГОСТ 7328—82Е;
мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;
посуда стеклянная, ГОСТ 23 932—79Е;
ацетилен, ГОСТ 5457—75;
закись азота, ГОСТ 9293—74;
печь муфельная ($t_{макс}$ = 1000 °С);
тигли платиновые, ГОСТ 6563—75;
кислота азотная, хч, ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:1;
кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1;
кислота серная, хч, ГОСТ 4204—77;
кислота фтористоводородная, чда, ГОСТ 10 484—78;
калий пиросульфат, безводный, чда, ГОСТ 6172—76;
вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;
алюминий, марка А999, ГОСТ 11 069—74.

3. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Смесь для растворения: 3 части соляной кислоты (1:1) смешивают с одной частью азотной кислоты (1:1).

Раствор А: 1 г алюминия растворяют при нагревании в 20 см^3 соляной кислоты (1:1), раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 1000 см^3 и доливают водой до метки; 1 см^3 раствора А содержит 1мг алюминия.

Раствор Б: 10 см^3 раствора А переносят в мерную колбу емкостью 100 см^3, доводят водой до метки и перемешивают; 1 см^3 раствора Б содержит 0,1 мг алюминия.

Анализ проб

Навеску пыли 0,2 г с массовой долей алюминия 0,5—3 % растворяют в стакане емкостью 200 см^3 в смеси кислот для растворения, которую добавляют порциями по 20 см^3. Общий объем смеси равен приблизительно 100 см^3. Раствор упаривают до влажного остатка (до полного удаления окислов азота и хлора). Остаток растворяют при нагревании в 20 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Если при предварительном испытании установлено, что пыль не растворяется полностью в смеси кислот, следует провести сплавление по следующей методике.

1. При содержании в пыли окиси кремния менее 3 % навеску пыли 0,2 г смешивают в платиновых тиглях с 5—7 г пиросульфата калия плавленого, обезвоженного. Перемешивают стеклянной палочкой и сверху присыпают пиросульфатом калия. Тигель со смесью постепенно (в течение 20 мин) перемещают к середине муфельной печи и выдерживают 20—30 мин при температуре 800—850 °С до получения прозрачного расплава. Если на дне тигля просматривается

несплавленный комочек смеси, следует добавить 2—3 г пиросульфата калия и продолжить сплавление в течение 10—15 мин. Для более удобного выщелачивания тигли с жидким расплавом охлаждают в наклонном положении. Остывшие расплавы выщелачивают раствором HCl (1:1) в объеме 20 см^3. Раствор упаривают до влажных солей, добавляют около 20 см^3 азотной кислоты (1:1) и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см^3, доводят до метки, перемешивают.

II. Для анализа пыли с содержанием двуокиси кремния более 3 % кремний нужно предварительно удалить. Для этого к навеске пыли добавляют 7—10 капель концентрированной серной кислоты, 10 см^3 фтористоводородной кислоты, отгоняют пары серной кислоты на песчаной бане при температуре 400 °С и выпаривают досуха. Остаток растворяют горячей водой, добавляют 20 см^3 азотной кислоты (1:1), количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см^3, доводят водой до метки, перемешивают.

Растворы распыляют в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра (смесь ацетилена и закиси азота) и измеряют абсорбцию при длине волны 309,3 нм. Концентрацию алюминия находят по градуировочной зависимости, которую строят для каждой серии измерений.

В 4 мерные колбы емкостью 100, 50, 50 и 50 см^3 переносят аликвоты раствора Б: 5, 5, 10 и 20 см^3, доводят до метки водой и перемешивают. Полученные градуировочные растворы содержат соответственно 5, 10, 20 и 40 мг/дм^3 алюминия. Измеряют их абсорбцию, как при анализе проб. Строят градуировочную зависимость в координатах C мг/дм^3 — A мА (A — показания атомно-абсорбционного спектрофотометра).

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю алюминия в процентах рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{CV \cdot 0{,}001}{m} \cdot 100,$$

где C — концентрация алюминия, найденная по графику, мг/дм^3; V — объем исходного раствора алюминия, дм^3; m — навеска пыли, г.

43. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 1—30 %

1. Метод измерения. Метод основан на титровании трехвалентного железа раствором трилона Б при pH 1,5—2 в присутствии сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора. Погрешность не превышает ±15 %.

2. Средства измерений, реактивы, материалы:

весы лабораторные, ГОСТ 24 104—80Е;

меры массы, ГОСТ 7328—82Е;

мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;

посуда стеклянная, ГОСТ 23 392—79Е;

трилон Б (соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, двухводная), ГОСТ 10 652—73, раствор 0,025 моль/дм^3;

кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1 и раствор 1 моль/дм^3;

кислота сульфосалициловая, чда, ГОСТ 4478—78, 30 %-ный раствор;

железа окись, хч, ГОСТ 4173—77, высушенная при 105—110 °С;

кислота азотная, хч, ГОСТ 4461—77;

кислота серная, хч, ГОСТ 4204—77;

кислота фтористоводородная, чда, ГОСТ 10 484—78;

аммиак водный, чда, ГОСТ 3760—79, 25 %-ный раствор и разбавленный 1:100;

натрий углекислый, хч, ГОСТ 83—79;

калий углекислый, хч, ГОСТ 4221—76;

натрий тетраборнокислый, чда, ГОСТ 4199—76, обезвоженный;

тигли и чашки платиновые, ГОСТ 6563—75;

печь муфельная ($t_{макс}$=1000 °С).

3. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Стандартный раствор железа: 1,4287 г окиси железа помещают в коническую колбу емкостью 500 см^3, приливают 50 см^3 концентрированной соляной кислоты, закрывают стеклянным шариком и растворяют при нагревании на водяной бане. После охлаждения раствор разбавляют водой, переносят раствор в мерную колбу емкостью 1000 см^3, доводят водой до метки и перемешивают. Массовая концентрация железа в стандартном растворе — 0,001 г/см^3.

Смесь для сплавления: углекислый натрий, безводный тетраборнокислый натрий и углекислый калий в соотношении 1:1:1.

Определение титра раствора трилона Б по железу

В коническую колбу емкостью 300 см^3 помещают 20,0 см^3 стандартного раствора железа и разбавляют водой до 100 см^3, нагревают до 60—70 °С. Прибавляют аммиак до начала выпадения осадка гидроокиси, который растворяют 10 см^3 раствора соляной кислоты 1 моль/дм^3. Устанавливают pH 1—2 по универсальной индикаторной бумаге, прибавляют 8—10 капель сульфосалициловой кислоты и оттитровывают железо раствором трилона Б до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в светло-желтую.

Титр трилона Б по железу (T г/см^3) вычисляют по формуле

$$T=\frac{20{,}0\cdot 0{,}001}{V},$$

где 20,0 — объем стандартного раствора железа, см^3; 0,001 — массовая концентрация стандартного раствора железа, выраженная в граммах железа, г/см^3; V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см^3.

Выполняют не менее трех титрований и вычисляют средний результат.

Анализ проб

Для проб, не содержащих хром, разложение проводят одним из следующих способов.

Способ 1. Навеску пыли массой 0,2 г помещают в стакан емкостью 100--150 см^3 прибавляют 20 см^3 соляной кислоты (1:1), 1—2 см^3 азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании.

Способ 2. Навеску пыли массой 0,2 г помещают в платиновую чашку, прибавляют 5—10 капель серной кислоты, 5—7 см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают на песчаной бане досуха. Чашку с остатком прокаливают в муфельной печи до удаления паров серного ангидрида. После охлаждения в чашку прибавляют 20—25 см^3 воды, 20 см^3 соляной кислоты (1:1) и растворяют остаток в чашке при нагревании.

Для пыли, содержащей хром, навеску пыли массой 0,2 г помещают в платиновый тигель, смешивают с 7—10 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре 950—1000 °С до полного разложения пробы.

Остывший тигель со сплавом опускают в стакан емкостью 150—200 см^3. Наливают 60—100 см^3 воды и слабо нагревают на электроплитке до полного выщелачивания сплава. Тигель вынимают, обмывают водой. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности. Стакан и осадок на фильтре промывают 5—6 раз горячим раствором аммиака. Осадок с фильтра смывают струей воды из промывалки в стакан, в котором проводилось осаждение, промывают фильтр 20—25 см^3 горячей соляной кислоты (1:1) и 5—6 раз горячей водой, собирая промывную жидкость в тот же стакан. Содержимое стакана нагревают до растворения гидроокиси железа.

При содержании до 5 % железа для титрования используют весь раствор, при содержании более 5 % переводят в мерную колбу емкостью 200 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

В коническую колбу емкостью 500 см^3 помещают весь раствор или аликвоту раствора 50—100 см^3 и нагревают до 60—70 °С. Затем прибавляют раствор аммиака до начала выпадения осадка гидроокиси, который растворяют 10 см^3 соляной кислоты концентрацией 1 моль/дм^3. Устанавливают pH 1—2 по универсальной индикаторной бумаге, прибавляют 8—10 капель сульфосалициловой кислоты и оттитровывают железо раствором трилона Б до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в светло-желтую.

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю общего железа (X %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{VTV_0 \cdot 100}{V_1 m},$$

где V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см^3; T — титр раствора трилона Б по железу, г/см^3; V_0 — общий объем раствора, см^3; V_1 — аликвота раствора, взятая для титрования, см^3; m — навеска пыли, г.

Концентрацию общего железа (C г/см^3) вычисляют по формуле

$$C = \frac{bX}{100},$$

где b — концентрация пыли в газе, г/см^3.

44. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 0,3—55 %

1. Метод измерения. Основан на измерении абсорбции света атомами железа, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя смеси ацетилена с воздухом, при длине волны 248,3 нм. Погрешность не превышает ± 10 %.

2. Средства измерений, реактивы, материалы:

атомно-абсорбционный спектрометр;
лампа с полым железным катодом;
весы лабораторные, ГОСТ 24 104—80Е;
меры массы, ГОСТ 7328—82Е;
мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;
посуда стеклянная, ГОСТ 23 932—79Е;
ацетилен, ГОСТ 5457—75;
компрессор воздушный;
печь муфельная ($t_{макс} = 1000$ °С);
тигли платиновые, ГОСТ 6563—75;
железо металлическое;
кислота азотная, хч, ГОСТ 4461—77, разбавленная (1:1);
кислота соляная, хч, ГОСТ 3118 –77, разбавленная (1:1);
кислота серная, хч, ГОСТ 4204 77;
кислота фтористоводородная, чда, ГОСТ 104 484—78;
калий пиросульфат, безводный, чда, ГОСТ 7182—76;
вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

3. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Смесь для растворения: 3 части соляной кислоты (1:1) и 1 часть азотной кислоты (1:1).

Стандартные растворы железа приготавливают следующим образом.

Раствор А: 0,1 г железа растворяют при нагревании в 10 см^3 азотной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 1000 см^3 и доливают водой до метки; 1 см^3 раствора А содержит 0,1 мг железа.

Раствор Б: 25 см^3 раствора А переносят в мерную колбу емкостью 250 см^3 и доводят водой до метки; 1 см^3 раствора Б содержит 0,01 мг железа.

Анализ проб

Пробу пыли массой 0,2 г растворяют в стакане емкостью 200 см^3 в смеси кислот для растворения, которую добавляют порциями по 20 см^3. Общий объем смеси равен приблизительно 100 см^3. Раствор упаривают до влажного остатка (до полного удаления окислов азота и хлора). Остаток растворяют при нагревании в 20 см^3 азотной кислоты (1:1) и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см^3, доводят водой до метки, перемешивают.

Если при предварительном испытании установлено, что пыль не растворяет-

ся полностью в смеси кислот, следует провести сплавление по следующей методике.

I. При содержании в пыли окиси кремния менее 3 % навеску пыли 0,2 г смешивают в платиновых тиглях с 5—7 г пиросульфата калия плавленого, обезвоженного. Перемешивают стеклянной палочкой и сверху присыпают пиросульфатом калия. Тигель со смесью постепенно (в течение 20 мин) перемещают к середине муфельной печи и выдерживают 20—30 мин при температуре 800—850 °С до получения прозрачного расплава. Если на дне тигля просматривается несплавленный комочек смеси, следует добавить 2—3 г пиросульфата калия и продолжить сплавление в течение 10—15 мин. Для более удобного выщелачивания тигли с жидким расплавом охлаждают в наклонном положении. Остывшие расплавы выщелачивают раствором HCl (1:1) в объеме 20 см^3. Раствор упаривают до влажных солей, добавляют около 20 см^3 азотной кислоты (1:1) и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см^3, доводят до метки, перемешивают.

II. Для анализа пыли с содержанием двуокиси кремния более 3 % кремний нужно предварительно удалить. Для этого к навеске пыли добавляют 7—10 капель концентрированной серной кислоты, 10 см^3 фтористоводородной кислоты, отгоняют пары серной кислоты на песчаной бане при температуре 400 °С и выпаривают досуха. Остаток растворяют горячей водой, добавляют 20 см^3 азотной кислоты (1:1), количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см^3, доводят водой до метки, перемешивают.

Для измерения концентрации железа полученные исходные растворы разбавляют водой согласно таблице.

Массовая доля железа, %	Навеска пыли, г	Объем исходного раствора, см^3	Аликвота исходного раствора, см^3	Объем анализируемого раствора, см^3
0,3—4	0,2	250	25	100
4—50	0,2	250	2	100

Растворы распыляют в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра (смесь ацетилена и воздуха) и измеряют абсорбцию при длине волны 248,3 нм. Концентрацию железа находят по градуировочной зависимости, которую строят для каждой серии измерений.

Построение градуировочной зависимости

В 4 мерные колбы емкостью 100 см^3 переносят 5, 10, 20, 50 см^3 раствора Б и доводят водой до метки. Полученные градуировочные растворы содержат соответственно 0,5, 1, 2, 5 мг/дм^3 железа. При необходимости в качестве пятого стандартного раствора может быть использован исходный раствор Б. Измеряют абсорбцию определяемых микроэлементов в градуировочных растворах.

Строят градуировочный график в координатах C мг/дм^3 — A мА (A — показания атомно-абсорбционного спектрофотометра).

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю железа (X %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{0{,}001CVV_2}{mV_1} \cdot 100,$$

где C — концентрация железа, найденная по графику, мг/дм^3; m — навеска пыли, г; V — объем исходного раствора, дм^3; V_1 — аликвота исходного раствора, взятая для приготовления анализируемого раствора, дм^3; V_2 — объем анализируемого раствора, дм^3.

45. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СВИНЦА АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 0,02—0,5 %

1. Метод измерения. Метод основан на измерении абсорбции света атомами свинца, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя смеси ацетилена с воздухом, при длине волны 283,3 нм. Погрешность не превышает ±25 %.

2. Средства измерений, реактивы, материалы: атомно-абсорбционный спектрофотометр;

лампа с полым свинцовым катодом;
весы лабораторные, ГОСТ 24 104—80Е;
меры массы, ГОСТ 7328—82Е;
мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;
посуда стеклянная, ГОСТ 23932—79Е;
ацетилен, ГОСТ 5457—75;
компрессор воздушный;
печь муфельная ($t_{макс}$ = 1000 °С);
тигли платиновые, ГОСТ 6563—75;
свинец, марка СО, ГОСТ 3778—77;
кислота азотная, хч, ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:1;
кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1;
кислота фтористоводородная, чда, ГОСТ 10484—78;
натрий углекислый, хч, ГОСТ 83—79;
калий углекислый, хч, ГОСТ 4221—76;
натрий тетраборнокислый 10-водный, чда, ГОСТ 4199—76;
вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

3. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Смесь для растворения: 3 части соляной кислоты (1:1) и 1 часть азотной кислоты (1:1).

Натрий тетраборнокислый безводный: натрий тетраборнокислый 10-водный нагревают в платиновой чашке на электрической плитке при температуре 360-380 °С, а затем в муфельной печи при постепенном повышении температуры от 600 до 900 °С. Полученный плавленный тетраборнокислый натрий охлаждают, растирают в порошок и сохраняют в эксикаторе.

Смесь для сплавления: углекислый натрий, безводный тетраборнокислый натрий и углекислый калий в соотношении 1:1:1.

Стандартные растворы свинца приготавливают следующим образом

Раствор А: 1 г свинца растворяют при нагревании в 10 $см^3$ азотной кислоты 1:1, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 1000 $см^3$ и доводят водой до метки; 1 $см^3$ раствора А содержит 1 мг свинца.

Раствор Б: 10 $см^3$ раствора А переносят в мерную колбу емкостью 100 $см^3$ и доводят водой до метки: 1 $см^3$ раствора Б содержит 0,1 мг свинца.

Анализ проб

Навеску пыли 0,5—1 г (с массовой долей свинца 0,1—0,2 %) растворяют в стакане емкостью 100 $см^3$ в смеси кислот для растворения, которую добавляют порциями до полного растворения навески. Раствор упаривают до получения влажного остатка (до полного удаления окислов азота и хлора). Остаток растворяют при нагревании в 20 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и переносят в мерную колбу емкостью 100 $см^3$, доводят до метки водой, перемешивают.

Для проб пыли, нуждающихся в предварительном сплавлении, при массовой доле свинца 0,3 % навеска 0,1—0,5 г, количество плавня 5—7 г, при массовой доле свинца 0,03 % навеска пыли 1 г, количество плавня 7—10 г. Навеску пыли смешивают в платиновых тиглях с соответствующим количеством смеси для сплавления. Сплавление проводят при температуре 1000 °С в течение 10—15 мин до получения прозрачного расплава. При необходимости добавляют еще плавень и сплавление продолжают. Остывший расплав выщелачивают раствором соляной кислоты (1:1) 50 $см^3$. Раствор упаривают до влажных солей, добавляют около 20 $см^3$ азотной кислоты (1:1) и переносят в мерную колбу емкостью 100 $см^3$, доводят водой до метки.

Для пыли, содержащей кремний, навеску пыли смачивают водой, добавляют 3—5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, 10 $см^3$ фтористоводородной кислоты. Смесь упаривают на песчаной бане при 400 °С досуха. Остаток растворяют горячей водой, добавляют 20 $см^3$ азотной кислоты (1:1) и переносят в мерную колбу емкостью 100 $см^3$, доводят водой до метки, перемешивают.

Растворы распыляют в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра (смесь ацетилена и воздуха) и измеряют абсорбцию атомами свинца при длине волны 285,3 нм. Концентрацию свинца находят по градуировочной зависимости, которую строят для каждой серии измерений.

Построение градуировочной зависимости

В 5 мерных колб емкостью 100 $см^3$ переносят 3, 5, 10, 15 и 20 $см^3$ раствора Б. Полученные градуировочные растворы содержат 3, 5, 10, 15 и 20 $мг/дм^3$ свинца. Измеряют их абсорбцию и строят градуировочную зависимость в координатах C $мг/дм^3$ — A мА (A — показания атомно-абсорбционного спектрофотометра).

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю свинца (X %) находят по формуле

$$X = \frac{0{,}001CV}{m} \cdot 100,$$

где C — концентрация свинца, найденная по графику, мг/дм^3, V — объем исходного раствора, дм^3; m — навеска исследуемой пыли, г.

46. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕДИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 0,1—4 %

1. Метод измерения. Метод основан на измерении абсорбции света атомами меди, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя смеси ацетилена с воздухом при длине волны 324,7 нм. Погрешность не превышает ± 10 %.

2. Средства измерений, реактивы, материалы:

атомно-абсорбционный спектрофотометр;
лампа с полым медным катодом;
весы лабораторные, ГОСТ 24104—80Е;
меры массы, ГОСТ 7328—82Е;
мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;
посуда стеклянная, ГОСТ 23 932—79Е;
ацетилен, ГОСТ 5457—75;
компрессор воздушный;
печь муфельная ($t_{макс} = 1000$ °С);
тигли платиновые, ГОСТ 6563—75;
медь, марка МО, ГОСТ 859—78;
кислота азотная, хч, ГОСТ 4461—77, разбавленная (1:1);
кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77, разбавленная (1:1);
кислота серная, хч, ГОСТ 4204—77;
кислота фтористоводородная, чда, ГОСТ 710484—78;
калий пиросульфат, безводный, ГОСТ 7172—76;
вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

3. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Смесь для растворения: 3 части соляной кислоты (1:1) и 1 часть азотной кислоты (1:1).

Стандартные растворы меди приготавливают следующим образом.

Раствор А: 1 г меди растворяют при нагревании 50 см^3 азотной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 1000 см^3, доводят до метки водой, перемешивают; 1 см^3 раствора А содержит 1 мг меди.

Раствор Б: 10 см^3 раствора А переносят в мерную колбу емкостью 1000 см^3, доводят водой до метки, перемешивают; 1 см^3 раствора Б содержит 0,01 мг меди.

Анализ проб

Навеску пыли 0,2 г растворяют в стакане емкостью 200 см^3 в смеси кислот для растворения, которую добавляют порциями по 20 см^3. Общий объем смеси равен приблизительно 100 см^3. Раствор упаривают до влажного остатка (до

полного удаления окислов азота и хлора). Остаток растворяют при нагревании в 20 $см^3$ азотной кислоты (1:1) и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

Если при предварительном испытании установлено, что пыль не растворяется полностью в смеси кислот, следует провести сплавление по следующей методике.

I. При содержании в пыли окиси кремния менее 3 % навеску пыли 0,2 г смешивают в платиновых тиглях с 5—7 г пиросульфата калия плавленого, обезвоженного. Перемешивают стеклянной палочкой и сверху присыпают пиросульфатом калия. Тигель со смесью постепенно (в течение 20 мин) перемещают к середине муфеля и выдерживают 20—30 мин при температуре 800—850 °С до получения прозрачного расплава. Если на дне тигля просматривается несплавленный комочек смеси, следует добавит 2—3 г пиросульфата калия и продолжить сплавление в течение 10—15 мин. Для более удобного выщелачивания тигли с жидким расплавом охлаждают в наклонном положении. Остывшие расплавы выщелачивают раствором HCl (1:1) в объеме 20 $см^3$. Раствор упаривают до влажных солей, добавляют около 20 $см^3$ азотной кислоты (1:1) и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доводят до метки, перемешивают.

II. Для анализа пыли с содержанием двуокиси кремния более 3 % кремний нужно предварительно удалить. Для этого к навеске пыли добавляют 7—10 капель концентрированной серной кислоты, 10 $см^3$ фтористоводородной кислоты, отгоняют пары серной кислоты на песчаной бане при температуре 400 °С и выпаривают досуха. Остаток растворяют горячей водой, добавляют 20 $см^3$ азотной кислоты (1:1), количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 $см^3$, доводят водой до метки, перемешивают.

Растворы распыляют в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра (смесь ацетилена и воздуха) и измеряют абсорбцию при длине волны 324,7 нм. Концентрацию меди находят по градуировочной зависимости, которую строят для каждой серии измерений.

В 3 мерные колбы емкостью 500 $см^3$ переносят аликвоты раствора Б: 5, 10, 20 $см^3$, доводят до метки водой, перемешивают. Полученные градуировочные растворы содержат 1, 2, 4 $мг/дм^3$ меди. Измеряют их абсорбцию и строят градуировочный график в координатах C $мг/дм^3$ — A мА (A — показания атомно-абсорбционного спектрофотометра).

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю меди (X %) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{0{,}001CV}{m} \cdot 100,$$

где C — концентрация меди, найденная по графику, $мг/дм^3$, V — объем исходного раствора меди, $дм^3$, m — навеска пыли, г.

47. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МАГНИЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 0,1—20 %

1. Метод измерения. Метод основан на измерении абсорбции света атомами магния, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя смеси ацетилена с воздухом при длине волны 285,2 нм.

Погрешность не превышает ±12 %.

2. Средства измерения, реактивы, материалы:

атомно-абсорбционный спектрофотометр,
лампа с полым магниевым катодом;
весы лабораторные, ГОСТ 24104—80Е;
меры массы, ГОСТ 7328—82Е;
мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;
посуда стеклянная, ГОСТ 23932—79Е;
ацетилен, ГОСТ 5457—75;
компрессор воздушный;
печь муфельная ($t_{макс}$ = 1000 °С);
тигли платиновые, ГОСТ 6563—75;
окись магния для спектрального анализа;
кислота азотная, хч, ГОСТ 4461—77, разбавленная (1:1);
кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77, разбавленная (1:1);
кислота серная, хч, ГОСТ 4204—77;
кислота фтористоводородная, чда, ГОСТ 10484—78;
калий пиросульфат, безводный, чда, ГОСТ 7172—76;
вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

3. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Смесь для растворения: 3 части соляной кислоты (1:1) и 1 часть азотной кислоты (1:1).

Стандартные растворы магния приготавливают следующим образом.

Раствор А: 0,1658 г прокаленной при 1000 °С в течение 1 ч окиси магния растворяют при нагревании в 10 см^3 азотной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 1000 см^3 и доводят водой до метки; 1 см^3 раствора А содержит 0,1 мг магния.

Раствор Б: 10 см^3 раствора А переносят в мерную колбу емкостью 1000 см^3 и доводят водой до метки; 1 см^3 раствора Б содержит 0,001 мг магния.

Анализ проб

Навеску пыли 0,2 г растворяют в стакане емкостью 200 см^3 в смеси кислот для растворения в соотношении 3:1, которую добавляют порциями по 20 см^3. Общий объем смеси равен приблизительно 100 см^3. Раствор упаривают до влажного остатка (до полного удаления окислов азота и хлора). Остаток растворяют при нагревании в 20 см^3 азотной кислоты (1:1) и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Если при предварительном испытании установлено, что пыль не растворяется полностью в смеси кислот, следует провести сплавление по следующей методике.

I. При содержании в пыли окиси кремния менее 3 % навеску пыли 0,1—0,2 г (см. таблицу) смешивают в платиновых тиглях с 5—7 г пиросульфата калия плавленого, обезвоженного. Перемешивают стеклянной палочкой и сверху присыпают пиросульфатом калия. Тигель со смесью постепенно (в течение 20 мин) перемещают к середине муфельной печи и выдерживают 20—30 мин при температуре 800—850 °С до получения прозрачного расплава. Если на дне тигля просматривается несплавленный комочек смеси, следует добавить 2—3 г пиросульфата калия и продолжить сплавление в течение 10—15 мин. Для более удобного выщелачивания тигли с жидким расплавом охлаждают в наклонном положении. Остывшие расплавы выщелачивают раствором HCl (1:1) в объеме 20 см^3. Раствор упаривают до влажных солей, добавляют около 20 см^3 азотной кислоты (1:1) и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см^3, доводят до метки, перемешивают.

II. Для анализа пыли с содержанием двуокиси кремния более 3 % кремний нужно предварительно удалить. Для этого к навеске пыли добавляют 7—10 капель концентрированной серной кислоты, 10 см^3 фтористоводородной кислоты, отгоняют пары серной кислоты на песчаной бане при температуре 400 °С и выпаривают досуха. Остаток растворяют горячей водой, добавляют 20 см^3 азотной кислоты (1:1), количественно переносят в мерную колбу емкостью 250—500 см^3, согласно таблице, доводят водой до метки, перемешивают.

Для измерения абсорбции полученные исходные растворы разбавляют согласно таблице.

Массовая доля магния, %	Навеска пыли, г	Объем исходного раствора пыли, см^3	Аликвота исходного раствора, см^3	Объем анализируемого раствора, см^3
0,1 –2	0,2	250	1	200
2—10	0,1	500	1	250
> 10	0,1	500	1	500

Полученные растворы образцов пыли распыляют в пламени смеси ацетилена с воздухом и измеряют абсорбцию при длине волны 285,2 нм. Концентрацию магния находят по градуировочной зависимости, которую строят для каждой серии измерений.

В мерные колбы емкостью 100 см^3 переносят 2,5; 5; 10 см^3 раствора и доводят водой до метки. Полученные градуировочные растворы содержат 0,025; 0,05; 0,1 мг/дм^3 магния. Измеряют их абсорбцию и строят градуировочную зависимость в координатах C мг/дм^3 — A мА (A — показания атомно-абсорбционного спектрофотометра).

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю магния (X %) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{0{,}001CVV_2}{mV_1} \cdot 100,$$

где C — концентрация магния, найденная по графику, мг/дм^3; m — навеска пыли, г; V — объем исходного раствора, дм^3, V_1 — аликвота исходного раствора, взятая для приготовления анализируемого раствора, дм^3, V_2 — объем анализируемого раствора, дм^3.

48. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КАЛЬЦИЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ПЫЛИ 2—14 %

1. Метод измерения. Метод основан на измерении абсорбции света атомами кальция, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя смеси ацетилена с воздухом при длине волны 422,7 нм. Погрешность не превышает ±10 %.

2. Средства измерения, реактивы, материалы:

атомно-абсорбционный спектрофотометр,
лампа с полым кальциевым катодом,
весы лабораторные, ГОСТ 24104—80Е;
меры массы, ГОСТ 7328—82Е;
мерная посуда стеклянная, ГОСТ 1770—74Е;
посуда стеклянная, ГОСТ 23932—79;
ацетилен, ГОСТ 5457—75;
компрессор воздушный,
печь муфельная ($t_{макс}$ = 1000 °С),
тигли платиновые, ГОСТ 6563—75,
кальций углекислый, чда, ГОСТ 4530—76,
кислота азотная, хч, ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:1,
кислота соляная, хч, ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1,
кислота серная, хч, ГОСТ 4204—77;
кислота фтористоводородная, чда, ГОСТ 10484—78;
калий пиросульфат, безводный, чда, ГОСТ 7172—76,
вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

3. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление растворов

Смесь для растворения: 3 части соляной кислоты (1:1) и 1 часть азотной кислоты (1:1).

Стандартный раствор кальция: 0,2502 г углекислого кальция, предварительно высушенного при 100—105 °С до постоянной массы, растворяют в 3—5 см^3 раствора соляной кислоты (1:1) в мерной колбе емкостью 110 см^3, доводят водой до метки и перемешивают. Хранят в полиэтиленовой бутыли; 1 см^3 стандартного раствора содержит 0,1 мг кальция.

Анализ проб

Навеску пыли 0,2 растворяют в стакане емкостью 200 см^3 в смеси кислот для растворения, которую добавляют порциями по 20 см^3. Общий объем смеси равен приблизительно 100 см^3. Раствор упаривают до влажного остатка (до

полного удаления окислов азота и хлора). Остаток растворяют при нагревании в 20 см^3 азотной кислоты (1:1), количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Если при предварительном испытании установлено, что пыль не растворяется полностью в смеси кислот, следует провести сплавление по следующей методике.

I. При содержании в пыли окиси кремния менее 3 % навеску пыли 0,2 г смешивают в платиновых тиглях с 5—7 г пиросульфата калия плавленого, обезвоженного. Перемешивают стеклянной палочкой и сверху присыпают пиросульфатом калия. Тигель со смесью постепенно (в течение 20 мин) перемещают к середине муфельной печи и выдерживают 20—30 мин при температуре 800—850 °С до получения прозрачного расплава. Если на дне тигля просматривается несплавленный комочек смеси, следует добавить 2—3 г пиросульфата калия и продолжить сплавление в течение 10—15 мин. Для более удобного выщелачивания тигли с жидким расплавом охлаждают в наклонном положении. Остывшие расплавы выщелачивают раствором HCl (1:1) в объеме 20 см^3 Раствор упаривают до влажных солей, добавляют около 20 см^3 азотной кислоты (1:1) и удаляют путем выпаривания окислы азота. Охлаждают и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см^3, доводят до метки, перемешивают.

II. Для анализа пыли с содержанием двуокиси кремния более 3 % кремний нужно предварительно удалить. Для этого к навеске пыли добавляют 7—10 капель концентрированной серной кислоты, 10 см^3 фтористоводородной кислоты, отгоняют пары серной кислоты на песчаной бане при температуре 400 °С и выпаривают досуха. Остаток растворяют горячей водой, добавляют 20 см^3 азотной кислоты (1:1), количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см^3 доводят до метки водой, перемешивают.

Для анализа пыли на содержание кальция в мерную колбу емкостью 100 см^3 переносят 10 см^3 исходного раствора пыли, доливают водой до метки, перемешивают.

Полученные растворы распыляют в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра (смесь ацетилена и воздуха) и измеряют абсорбцию при длине волны 422,7 нм. Концентрацию кальция находят по градуировочной зависимости, которую строят для каждой серии измерений.

В 5 мерных колб емкостью 100 см^3 переносят 2, 4, 8, 10 и 15 см^3 стандартного раствора кальция и доводят водой до метки. Полученные градуировочные растворы содержат 2, 4, 8, 10, 15 мг/дм^3 кальция. Измеряют их абсорбцию. Строят градуировочную зависимость в координатах C мг/дм^3 — A мА (A — показания атомно-абсорбционного спектрофотометра).

4. Обработка результатов измерений. Массовую долю кальция (X %) рассчитывают по формуле

$$X=\frac{0{,}001CVV_2}{mV_1}\cdot 100,$$

где C — концентрация кальция, найденная по графику, мг/дм^3, m — навеска пыли, г; V — объем исходного раствора, дм^3, V_1 — аликвота исходного раствора, взятая при приготовлении анализируемого раствора, дм^3, V_2 — объем анализируемого раствора, дм^3, $\frac{V_2}{V_1}=10$.

49. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СУММЫ ОКСИДОВ АЗОТА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентрации суммы оксидов азота за исключением оксида азота (I) в отходящих газах топливоиспользующих агрегатов (котлоагрегаты, промышленные печи, газотурбинные установки и т. п.) и ряда других установок в диапазоне концентраций 40—4500 мг/м^3 (в пересчете на NO_2) в присутствии окислов серы.

Температура анализируемого газа 10—250 °С, относительная влажность до 90 %, давление 400—1200 мм рт. ст. Относительная погрешность во всем диапазоне концентраций не превышает 15 %.

2. Метод измерения. Метод основан на реакции между сульфосалициловой кислотой и нитрат-ионом с образованием нитропроизводных фенола, которые в щелочной среде окрашиваются в желтый цвет.

Оптическую плотность растворов измеряют с помощью фотоэлектроколориметра.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56М, ТУЗ-3.919—74 или КФО, ТУЗ-3.1371—76;

весы аналитические ВЛР-200, ГОСТ 24104—80Е;

меры массы ГОСТ 7328—82Е;

термометр, цена деления 0,1 °С, ГОСТ 215—73Е;

газозаборная трубка из стекла, наружный диаметр 8—10 мм, внутренний 2—3 мм, ГОСТ 23392—79Е;

фильтровальный патрон;

электроаспиратор со встроенными расходомерами ЭА-1, ТУ-25 11.1414—78;

газовые пипетки емкостью 250 мл;

колбы мерные 2-1000-2, 1-250-2, 1-100-2, ГОСТ 1770—74;

цилиндры 2-50, 1-25, 2-10, ГОСТ 1770—74;

пипетки 2-2-25, 2-2-10, 6-2-5, 4-2-1, ГОСТ 20292—74;

бюретки 3-3-25-0,1, 6-2-10-0, 05, ГОСТ 20292—74;

чашки ЧВК1-50, ГОСТ 10973—75;

иглы медицинские, диаметр 0,5 и 0,7 мм, ОСТ 64-1-102—73;

салициловая кислота, чда, ГОСТ 624—70:

спирт-ректификат, ГОСТ 18300—72;

серная кислота, хч, ГОСТ 4204—77;

гидроокись натрия, чда, ГОСТ 4328—77;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;

перекись водорода, 30 %-ный водный раствор, ГОСТ 10929—75;

азотнокислый натрий (нитрат), чда, ГОСТ 4168—79;

---

[1] Методика подготовлена Главной геофизической обсерваторией (Е. Н. Семенюк, О. Н. Егорова).

0,1 и раствор перманганата калия, приготовленный из стандарт-титра, ТУ 6-09-2540—72.

Допускается замена указанных приборов на аналогичные или не уступающие им по метрологическим характеристикам.

4. Подготовка и проведение измерений

Приготовление растворов

Для приготовления 10 %-ного спиртового раствора салициловой кислоты 2 г салициловой кислоты растворяют в 22,8 $см^3$ спирта. Для приготовления 30 %-ного раствора гидроксида натрия 30 г гидроксида натрия растворяют в 70 $см^3$ воды. Для приготовления 0,1 н. раствора гидроксида натрия 0,4 г гидроксида натрия растворяют в 100 $см^3$ воды.

Чтобы приготовить 1 %-ный раствор перекиси водорода, нужно сначала проверить концентрацию исходного раствора. Для этого 2,5 $см^3$ примерно 30 %-ного раствора перекиси водорода помещают в мерную колбу емкостью 250 $см^3$, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают; 25 $см^3$ полученного раствора переносят в колбу, добавляют 10 $см^3$ разбавленной (1:5) серной кислоты и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски; 1 $см^3$ 0,1 н. раствора $KMnO_4$ соответствует содержанию 1,7 мг H_2O_2. Определив точную концентрацию перекиси водорода, рассчитывают необходимое количество для приготовления 100 $см^3$ 1 %-ного раствора. Хранить раствор в холодильнике и пользоваться им можно не более одного месяца.

Для приготовления исходного стандартного раствора 1,8478 г высушенного при 200 °С в течение 3 ч нитрата натрия растворяют в 1,0 $дм^3$ воды. Полученный раствор соответствует раствору с содержанием диоксида азота 1 мг/$см^3$.

Рабочий стандартный раствор получают разбавлением исходного стандартного раствора в 100 раз; раствор содержит в 1 $см^3$ 0,01 мг NO_2.

Построение градуировочной зависимости

В семь фарфоровых чашек вводят 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 $см^3$ рабочего стандартного раствора, по пять капель 0,1 н. раствора гидроксида натрия, добавляют воды в каждую чашку до 10 $см^3$ и выпаривают на водяной бане досуха. После охлаждения к сухому остатку прибавляют 3 капли раствора салициловой кислоты, 0,5 $см^3$ серной кислоты (концентрированной) и тщательно растирают стеклянной палочкой по всей поверхности выпаренного осадка. Через 5 мин прибавляют 5 $см^3$ воды, перемешивают и медленно по каплям добавляют 3 $см^3$ 30 %-ного раствора гидроксида натрия. Содержимое чашек хорошо перемешивают, количественно переносят в мерные колбы емкостью 100 $см^3$ и объем доводят до метки водой. После перемешивания замеряют оптическую плотность полученных окрашенных растворов на фотоэлектроколориметре при длине волны 420 нм в кювете с длиной рабочей грани 10 мм. Раствором сравнения служит раствор в первой колбе. На основании полученных данных строят градуировочную зависимость.

Проверку графика следует проводить при смене партии реактивов, но не реже одного раза в 3 месяца.

Отбор проб

В газоходе просверливают отверстие диаметром 20—30 мм и приваривают к газоходу с наружной стороны штуцер высотой 30—40 мм с внутренним диаметром 15—25 мм.

Собирают установку для отбора проб газа, как указано на рис. 49.1. Соединения частей прибора резиновыми шлангами должно производиться встык. В качестве фильтрующего патрона может использоваться отрезок широкой трубки с впаянной пористой пластиной от U-образного поглотителя. Фильтрующий патрон соединяется с пробоотборной трубкой на асбосиликатной замазке (смесь порошка асбеста и жидкого стекла).

Пробоотборную трубку вставляют в газоход через штуцер с резиновой или асбестовой пробкой. Устанавливают скорость отбора газа 0,5 дм^3/мин. Продувают систему анализируемым газом с помощью электроаспиратора 3—5 мин, затем перекрывают вход и выход пипетки, используя металлические зажимы на концах.

В соответствии с ГОСТ 17.2.3.02—78 за период 20 мин отбирают несколько (не менее трех) проб и результаты усредняются.

В процессе отбора измеряются температура газовой пробы и давление (разрежение) в газоходе. За температуру газовой пробы принимают температуру газового потока на входе в аспиратор. Для определения давления (разрежения) в газоходе к зонду перед отбором пробы подсоединяется стеклянный U-образный водяной манометр или петля из прозрачного шланга, заполненного водой и измеряется разность уровней воды в обоих коленах.

Для перевода давления из мм вод. ст. в мм рт. ст. следует воспользоваться слёдующим соотношением:

$$P_{\text{рт}} = P_{\text{вод}}/13{,}5. \qquad (1)$$

Анализ проб

В пипетки с газовой пробой в течение 10 мин после отбора вводят 10 см^3 1 %-ного раствора перекиси водорода следующим образом (рис. 49.2). На концах резиновых трубок, одетых на газовую пипетку, закрепляют по второму зажиму. Закрепляют пипетку горизонтально и, открыв один из зажимов, вводят малую иглу внутрь газовой пипетки. Открыв зажим на другом конце пипетки,

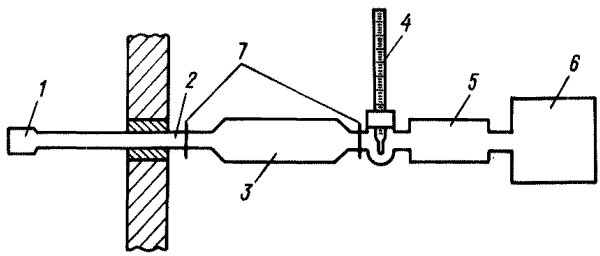


Рис. 49.1. Схема отбора газов для анализа с использованием газовых пипеток.
1 — фильтрующий патрон, *2* — пробоотборный зонд, *3* — газовая пипетка, *4* — термометр, *5* — патрон с силикагелем для защиты аспиратора от влаги и агрессивных газов, *6* — электроаспиратор, *7* — зажимы.

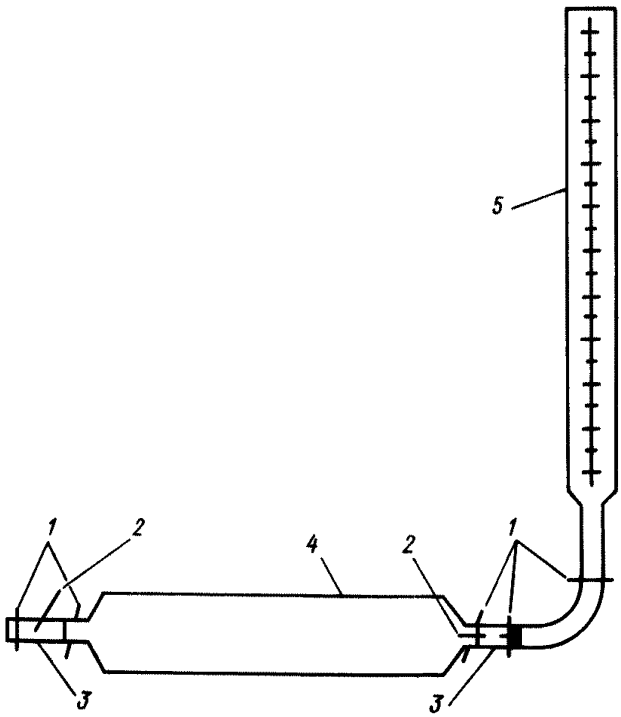


Рис. 49.2. Схема заполнения газовой пипетки 1 %-ным раствором перекиси водорода.

1 — зажимы, *2* — иглы, *3* — резиновые трубки, *4* — газовая пипетка, *5* — бюретка.

вводят большую иглу, соединенную с бюреткой. Вводят в газовую пипетку 10 см^3 1 %-ного раствора перекиси водорода. Избыток газа вытесняется через малую иглу. После извлечения игл трубку перекрывают зажимами. Пипетку энергично встряхивают и оставляют на 16 ч для полного окисления и поглощения окислов азота. Хранить газовые пипетки следует не более трех суток. Затем отбирают 1—10 см^3 анализируемого раствора (в зависимости от ожидаемой концентрации NO_x) и переносят в фарфоровую чашку. Ход анализа далее — как при построении градуировочной зависимости. Раствором сравнения при фотоколориметрировании служит холостая проба, которая готовится, как и рабочая, но вместо анализируемой пробы берут 1—10 см^3 перекиси водорода.

5. Обработка результатов измерений. Объем газовой смеси ($V_г$), отобранной для анализа, рассчитывается следующим образом:

$$V_г = V_п - 10, \tag{2}$$

где $V_п$ — объем газовой пипетки, см^3.

Объем газа к нормальным условиям (V_0 см^3) приводят по формуле:

$$V_0 = \frac{273V_г\,(P \pm \Delta P)}{760\,(273 + t)}, \tag{3}$$

где $V_г$ — объем отобранного на анализ газа, см^3; P — атмосферное давление мм рт. ст.; ΔP — избыточное давление (разрежение) в газоходе, мм рт. ст.;

t — температура газового потока на входе в аспиратор, °С.

Концентрацию диоксида азота (C мг/м^3) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{m}{V_0 V_к} \cdot 10^7, \qquad (4)$$

где m — количество NO_2, найденное по градуировочной зависимости, мг; V_0 — объем газовой пробы при нормальных условиях, см^3, $V_к$ — объем пробы, взятый для колориметрирования, см^3.

6. Техника безопасности. К отбору проб допускаются операторы технологических установок и пробоотборщики, прошедшие специальный инструктаж. Проведение анализов выполняется лицами, обученными правилам работы в химической лаборатории, имеющими допуск к самостоятельной работе. Обязательным является ознакомление со следующими инструкциями: «Общие правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории»; «Правила пожарной безопасности на предприятиях газовой (или химической) промышленности»; «Правила пользования спецодеждой и предохранительными приспособлениями»; «Оказание помощи при несчастных случаях».

50. МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖИРНЫХ СПИРТОВ В ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ ПРОИЗВОДСТВ ТОВАРОВ БЫТОВОЙ ХИМИИ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентраций метанола CH_3OH, этанола C_2H_5OH и пропанола н-C_3H_7OH при их совместном присутствии в газовых выбросах предприятий бытовой химии. Предел обнаружения (мг/м^3) метанола составляет 1, этанола — 0,8, пропанола — 0,7.

Определению не мешает присутствие в выбросах других соединений, по отношению к которым применяемая неподвижная фаза неселективна: ароматических углеводородов, карбонильных соединений, эфиров.

Интервал определяемых концентраций 1—100 мг/м^3.

2. Метод измерения. Метод основан на предварительном равновесном концентрировании анализируемых компонентов газовых выбросов в летучей жидкости (н-бутанол) и последующем хроматографировании полученного раствора с использованием пламенно-ионизационного детектора. Время проведения анализа —90 мин.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

хроматограф лабораторный серии «Цвет-100», модель 102 с дифференциальным пламенно-ионизационным детектором (порог чувствительности не

---

[1] Методику подготовили: Тульский филиал Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института химической промышленности (ВНИИхимпроекта) (В. Д. Давыдов, А. А. Анашкина); Новомосковский филиал Московского химико-технологического института (Л. Н. Балятинская, Ю. Ф. Миляев, В. Н.Филимонов).

превышает $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ мг/с по пропану);

система газоснабжения СГС-2 для питания электролитическим водородом пламенно-ионизационного детектора, ТУ 6-09-1.550.044—72;

колонки насадочные стеклянные спиралеобразные, длина 3 м, диаметр 4 мм;

сатуратор (рис. 50.3);

электроаспиратор, ТУ 64-1-862—77;

микрошприц МШ-10, ТУ 2.833.106;

насадка — инертон AW, зернение 0,16—0,20 мм, 10 % карбовакса 20 М (ЧССР);

колбы мерные 2-250-2, 2-100-2, 2-25-2, ГОСТ 1770—74;

пипетки 7-2-10, 5-2-1, ГОСТ 20292—74;

метанол, хч ГОСТ 6995—77;

этанол, 1-я категория качества,I сорт, ГОСТ 18300—72;

н-пропанол, хч, ТУ 6-09-4344—77;

н-бутанол, ч, ГОСТ 6006—73;

диэтиловый эфир, ТУ 6-09-4026—75;

аргон, марка А, ГОСТ 10157—62;

воздух для питания пневматических приборов и ДИП, ГОСТ 11882—73.

4. Подготовка и проведение измерений.

Подготовка хроматографических колонок

Насадочные колонки промывают диэтиловым эфиром для удаления остатков жира, затем сушат потоком воздуха при комнатной температуре. Каждую колонку заполняют насадкой через воронку, уплотняя насадку равномерным постукиванием. Наполненную колонку продувают сухим газом-носителем при температуре 250 °С в течение 48 ч, не подсоединяя колонку к детектору хроматографа. Затем охлаждают термостат до комнатной температуры и соединяют выход колонки с детектором. Наладку и вывод хроматографа на рабочий режим производят в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

Приготовление градуировочных растворов

Применяют стандартные растворы спиртов C_1 —C_3 на основе бутилового спирта. Для приготовления исходных стандартных растворов в мерные колбы (для метанола, пропанола емкостью 250 мл, этанола —100 мл) вводят пипеткой чистые компоненты: по 0,1 мл метанола и пропанола, 0,2 мл этанола и доводят до метки бутанолом. Приготовленные стандартные растворы имеют концентрации (мг/мл): метанол — 0,3168, н-пропанол — 0,3216, этанол — 1,578.

Для приготовления градуировочных растворов в мерные колбы емкостью 25 мл вносят пипеткой определенные объемы исходных стандартных растворов (метанола — 1, 3, 5, 6, 7 мл; пропанола — 0,5; 1; 3; 5; 7 мл; этанола — 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл) и доводят растворы до метки бутанолом.

Построение градуировочных зависимостей

В хроматограф вводят по 3 мкл каждого раствора, проводят хроматографирование и строят градуировочную зависимость в координатах: концентрация спирта $C_ж$ (мг/мл) — высота пика h (см); высоту пиков на хроматограммах (рис. 50.1) измеряют линейкой с ценой деления 1 мм.

Условия проведения измерений:

расход газа-носителя (аргона) 24 мл/мин,

объем вводимого раствора пробы 3 мкл,

температура термостата колонок 65 °С,

температура испарителя 200 °С,

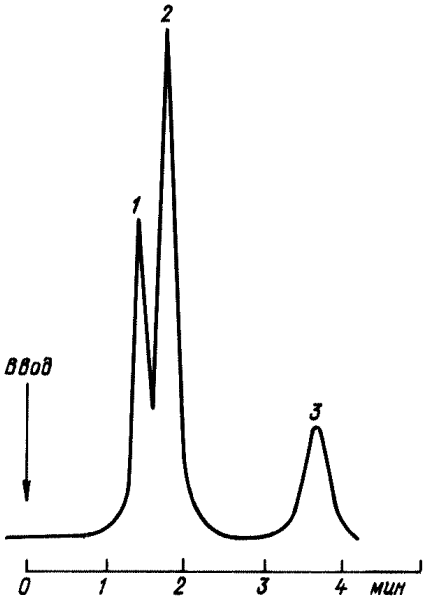


Рис. 50.1. Хроматограмма смеси спиртов.

1 — метанол, *2* — этанол, *3* — пропанол.

расход водорода 24 мл/мин,
расход воздуха 240 мл/мин,
скорость диаграммной ленты 720 мм/ч,
шкала электрометра $1 \cdot 10^{-10}$ А.

Перед началом работы снимают хроматограмму используемого для приготовления стандартных и градуировочных растворов бутанола. Нулевой сигнал следует учитывать при дальнейшей работе, вычитая его из общей высоты пика исследуемого спирта.

Градуировочные зависимости, приведенные на рис. 50.2, описываются следующими уравнениями:

для метанола $h = 95{,}2\ C_c - 0{,}21$ $(r = 0{,}998)$;
для этанола $h = 47{,}4\ C_c - 0{,}35$ $(r = 0{,}998)$;
для пропанола $h = 95{,}2\ C_c - 0{,}06$ $(r = 0{,}999)$.

Здесь h — высота пика, см; C_c — концентрация спирта, мг/мл.

Отбор проб

Специальный сатуратор (рис. 50.3) с 1,5 мл бутанола присоединяют шлангами через электроаспиратор и осушитель, заполненный прокаленным BaO, к штуцеру пробоотборника в технологическом трубопроводе. Схема отбора пробы представлена на рис. 50.4. Включают электроаспиратор и устанавливают по ротаметру объемный расход газа 0,2 л/мин. Время аспирации выбирают таким образом, чтобы через поглощающую жидкость прошел объем газа, необходимый для достижения равновесия в системе «газ — раствор». При температуре термостата сатуратора 25 °С равновесие в смеси анализируемых спиртов достигается за время, не превышающее 80 мин.

По окончании аспирации сатуратор освобождают от шлангов и закрывают резиновой пробкой. Хроматографирование полученного раствора необходимо

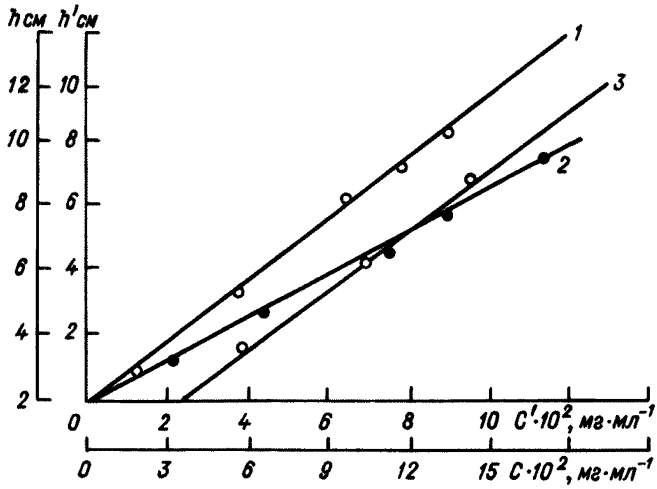


Рис. 50.2. Градуировочные зависимости.

1 — метанол (координаты $h'-C'$), *2* — этанол (координаты $h'-C$), *3* — пропанол (координаты $h-C'$).

провести не позднее, чем через 10—12 ч после его получения. За сутки хранения высота хроматографических пиков спиртов уменьшается на 15—20 %.

Анализ проб

Для анализа в испаритель хроматографа вводят 3 мкл концентрата. После хроматографирования замеряют высоты соответствующих пиков и по градуировочным зависимостям рассчитывают концентрацию спиртов в растворе-концентрате ($C_ж$ мг/мл). Затем по пересчетным формулам находят концентрации спиртов в газовой фазе ($C_г$ мг/м^3):

для метанола

$$C_г = \frac{959PTC_ж}{760 \cdot 273{,}2};$$

для этанола

$$C_г = \frac{179PTC_ж}{760 \cdot 273{,}2};$$

для пропанола

$$C_г = \frac{149PTC_ж}{760 \cdot 273{,}2},$$

где P — давление, мм рт. ст., T — температура газовых смесей, К.

Примечание. Числовые коэффициенты формул являются величинами,

обратными коэффициентам распределения анализируемых спиртов в системе воздух — бутанол.

5. Обработка результатов измерений. За результат анализа принимают среднее арифметическое из концентраций спиртов, найденных по шести параллельным определениям высот хроматографических пиков.

Среднее квадратическое отклонение рассчитывают по формуле

$$S=\sqrt{\frac{\sum (C_i-\overline{C})^2}{n-1}},$$

где n — число параллельных опытов.

Абсолютную погрешность анализа находят по формуле:

$$\delta_{0,95}=\frac{tS}{\sqrt{n}},$$

где t - табличное значение коэффициента Стьюдента; для шести определений при доверительной вероятности $p=0,95$; $t=2,57$.

Относительное отклонение определяют следующим образом:

$$S_r=\frac{S}{\overline{C}}.$$

Относительную погрешность рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{отн}=\frac{\delta_{0,95}}{\overline{C}}\cdot 100\ \%.$$

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$$C=\overline{C}\pm\delta_{0,95}.$$

Относительная погрешность результатов измерений соответственно для нижнего и верхнего пределов определяемых концентраций составляет: метанол 35 и 0,4 %, этанол 7,5 и 5,3 %; н-пропанол 9,2 и 4,9 %.

6. Техника безопасности. Метанол — бесцветная летучая жидкость, представляет собой сильный преимущественно нервный и сосудистый яд с резко выраженным кумулятивным эффектом. При отравлении через желудок наблюдается синюшность, глубокое и затрудненное дыхание, судороги, слабый учащенный пульс, отсутствие реакции зрачков. Защита: противогаз, предупреждение сотрудников о высокой токсичности метилового спирта, маркировка тары, резиновые перчатки.

Этанол — вещество, вызывающее сначала возбуждение, а затем паралич центральной нервной системы. При длительном воздействии больших доз может вызвать тяжелые органические заболевания нервной системы, печени, почек, сердечно-сосудистой системы, пищеварительного тракта. Защита: предупреждение сотрудников о токсичности этилового спирта, маркировка тары, резиновые перчатки.

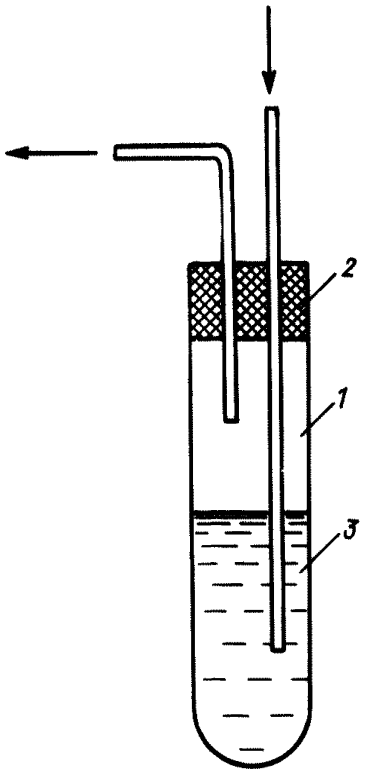


Рис. 50.3. Сатуратор.
1 — пробирка, *2* — резиновая пробка, *3* — н-бутанол.

н-Пропанол — оказывает действие, аналогичное действию этилового спирта, но (при равной концентрации паров) более сильное. Раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Пары могут повредить сетчатку глаз и зрительный нерв. Защита: фильтрующий противогаз, защитные очки, местная и общая вентиляция.

н-Бутанол — вещество, раздражающе действующее на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Защита: обязательные местные вытяжные устройства и общая вентиляция помещений, защитные очки, защитные перчатки.

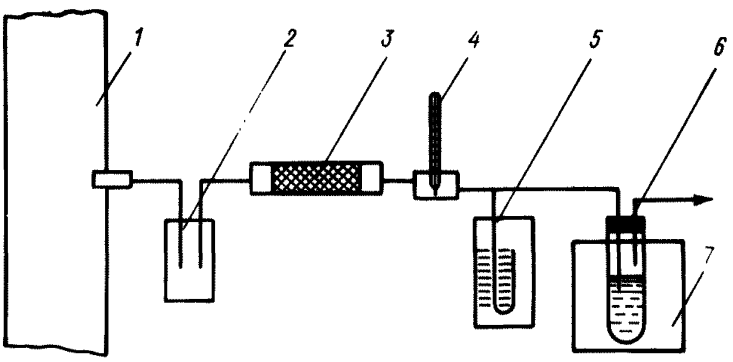


Рис. 50.4. Схема отбора газовой пробы.
1 — технологический трубопровод, *2* — каплеотделитель, *3* — осушительный патрон с BaO, *4* — термометр, *5* — манометр, *6* — сатуратор, *7* — термостат.

Диэтиловый эфир — вещество, действующее слегка раздражающе на дыхательные пути. При отравлении наблюдается сонливость, потеря сознания. Защита: местная и общая вентиляция помещения.

Операции по оказанию первой помощи и правила работы выполняют в соответствии с инструкцией «Основные правила безопасной работы в химической лаборатории». М., Химия, 1979 г.

51. МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КЕТОНОВ (АЦЕТОНА, МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА, МЕТИЛИЗОБУТИЛКЕТОНА) В ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ ПРЕДПРИЯТИЙ БЫТОВОЙ ХИМИИ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентраций ацетона CH_3COCH_3, метилэтилкетона $CH_3COC_2H_5$ и метилизобутилкетона $CH_3COC_4H_9$ при их совместном присутствии в газовых выбросах предприятий бытовой химии. Определению не мешает наличие в анализируемых выбросах других соединений, по отношению к которым применяемая неподвижная фаза неселективна: ароматических углеводородов, простых и сложных эфиров, спиртов, галогензамещенных углеводородов.

Предел обнаружения для каждого компонента составляет 100 мг/м^3. Диапазон определяемых концентраций 100—2000 мг/м^3.

2. Метод измерения. Метод основан на предварительном равновесном концентрировании анализируемых компонентов газовых выбросов в летучей жидкости (н-пентаноле), последующем хроматографировании полученного раствора с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Время проведения анализа с учетом отбора пробы газа — 50 мин.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

хроматограф лабораторный серии «Цвет-100», модель 102 с дифференциальным пламенно-ионизационным детектором ДИП-2 (порог чувствительности не превышает $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ мг/с по пропану);

система газоснабжения СГС-2 для питания электролитическим водородом пламенно-ионизационного детектора, ТУ 6-09-1.550.044—72.

колонки насадочные стеклянные спиралеобразные, длина 3 м диаметром 4 мм;

поглотительный прибор Зайцева (малая модель), ТУ 25-11-1081—75;

электроаспиратор, ТУ 64-1-862—77;

микрошприц МШ-10, ТУ 2.833.106;

насадка — инертон AW, (зернение 0,16—0,20 мм), 10 % карбовакса 20 М (ЧССР);

колбы мерные 2-250-2, 2-100-2, 2-25-2, ГОСТ 1770—74;

пипетки 7-2-10, 5-2-1, ГОСТ 20292—74;

ацетон, осч, ТУ 6-09-3513—82;

---

[1] Подготовлена Тульским филиалом ВНИИхимпроекта (В. Д. Давыдов, А. А. Анашкина, Л. Н. Балятинская, Ю. Ф. Миляев, В. Н. Филимонов).

метилэтилкетон, хч, ТУ 6-09-782—76;
метилизобутилкетон, ч, ТУ 6-09-1432—76;
пентанол, ч, ТУ 6-09-3467-73;
диэтиловый эфир, ч, ТУ 6-09-4026—75;
аргон, марка А, ГОСТ 10157—62;
воздух для питания пневматических приборов и ДИП, ГОСТ 11882—73.

4. Подготовка и проведение измерений.

Подготовка хроматографических колонок

Насадочные колонки промывают диэтиловым эфиром для удаления остатков жира, затем сушат потоком воздуха при комнатной температуре. Каждую колонку заполняют насадкой через воронку, уплотняя насадку равномерным постукиванием. Наполненную колонку продувают сухим газом-носителем при температуре 250 °С в течение 48 ч, не подсоединяя колонку к детектору хроматографа. Затем охлаждают термостат до комнатной температуры и соединяют выход колонки с детектором. Наладку и вывод хроматографа на рабочий режим производят в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

Приготовление градуировочных растворов

Применяют стандартные растворы кетонов на основе пентанола. Для приготовления исходных стандартных растворов вводят в мерные колбы емкостью 250 мл пипеткой по 1 мл чистых компонентов и доводят объемы до метки. Полученные растворы имеют концентрации (мг/мл): ацетон — 3,164; метилэтилкетон — 3, 220; метилизобутилкетон — 3,206.

Для приготовления градуировочных растворов в 6 колб емкостью 25 мл вводят пипеткой 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл исходных стандартных растворов, и доводят растворы до метки пентанолом. После тщательного перемешивания растворы используют для построения градуировочных зависимостей.

Построение градуировочных зависимостей

В хроматограф вводят по 4 мкл градуировочного раствора, проводят хроматографирование и строят градуировочную зависимость в координатах: концентрация кетона $C_р$ (мг/мл) — высота пика h (см). Высоту пиков на хроматограммах (рис. 51.1) измеряют линейкой с ценой деления 1 мм.

Условия проведения измерений:
расход газа-носителя (аргона) 30 мл/мин;
объем вводимого раствора пробы 3 мкл;
температура испарителя 200 °С;
температура термостата колонок 90 °С;
расход водорода 30 мл/мин;
расход воздуха 300 мл/мин;
скорость диаграммной ленты 600 мм/ч;
шкала электрометра $1 \cdot 10^{-9}$ А для концентрации 200 мг/м^3.

Перед началом работы снимают хроматограмму пентанола, используемого для приготовления стандартных и градуировочных растворов. Нулевой сигнал следует учитывать при дальнейшей работе, вычитая его из общей высоты пика исследуемого кетона.

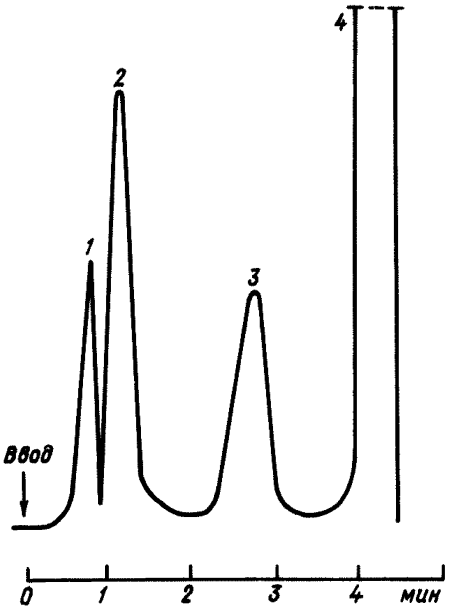


Рис. 51.1. Хроматограмма смеси кетонов.

1 — ацетон, *2* — метилэтилкетон, *3* — метилизобутилкетон, *4* — н-пентанол.

Отбор проб

Поглотительный прибор, содержащий 1,5 мл пентанола, присоединяют шлангами через электроаспиратор и осушитель, заполненный прокаленным BaO, к штуцеру пробоотборника в технологическом трубопроводе. Схема отбора пробы представлена на рис. 51.2. Включают электроаспиратор и устанавливают по реометру объемный расход газа 200 мл/мин. Время аспирации выбирают таким образом, чтобы через поглощающую жидкость прошел объем газа, необходимый для достижения равновесия в системе газ — раствор. При температуре термостата поглотительного прибора 25 °С равновесие смеси анализируемых кетонов достигается за время, не превышающее 20 мин.

По окончании аспирации поглотительный прибор освобождают от шлангов и закрывают заглушками. Хроматографирование полученного концентрата необходимо провести не позднее, чем через 10—12 ч после его получения. За сутки хранения высота хроматографических пиков кетонов уменьшается на 15—20 %.

Анализ проб

Для анализа в испаритель хроматографа вводят 3 мкл концентрата. После хроматографирования замеряют высоты соответствующих пиков и по градуировочным зависимостям находят концентрацию кетонов в растворе-концентрате ($C_р$ мг/мл). Затем по пересчетным формулам определяют концентрации кетонов в газовой фазе ($C_г$ мг/м^3):

для ацетона

$$C_г = \frac{3257 \cdot 1{,}013 \cdot 10^{-5}\,(273{,}2+t)\,C_р}{(P \pm \Delta P) \cdot 273{,}2};$$

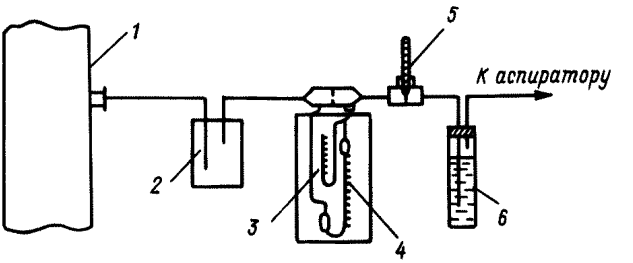


Рис. 51.2. Схема отбора газовой пробы.

1 — технологический трубопровод, *2* — каплеотделитель, *3* — манометр, *4* — реометр, *5* — термометр, *6* — поглотитель.

для метилэтилкетона

$$C_г = \frac{1724 \cdot 1{,}013 \cdot 10^{-5}\ (273{,}2 + t)\ C_р}{(P \pm \Delta P)\ 273{,}2}\ ;$$

для метилизобутилкетона

$$C_г = \frac{966 \cdot 1{,}013 \cdot 10^{-5}\ (273{,}2 + t)\ C_р}{(P \pm \Delta P)\ 273{,}2}\ ;$$

где P — атмосферное давление, Па; t — температура газового потока, °С; ΔP — избыточное давление (разрежение) у реометра, Па.

Примечание. Числовые коэффициенты формул являются величинами, обратными коэффициентам распределения анализируемых кетонов в системе воздух — пентанол.

5. Обработка результатов измерений. За результат анализа принимают среднее арифметическое из концентраций кетонов, найденных по шести параллельным определениям высот хроматографических пиков.

Среднее квадратическое отклонение рассчитывают по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (C - \bar{C})^2}{n - 1}}\ ,$$

где n — число параллельных опытов.

Абсолютную погрешность анализа находят по формуле:

$$\delta_{0,95} = \frac{tS}{\sqrt{n}}\ ,$$

где t — табличное значение коэффициента Стьюдента; для шести определений при доверительной вероятности $p = 0{,}95$ $t = 2{,}57$.

Относительное отклонение определяют следующим образом:

$$S_r = \frac{S}{\bar{C}}\ .$$

Относительную погрешность рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{\text{отн}} = \frac{\delta_{0,95}}{\bar{C}} \cdot 100\ \%.$$

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$$C = \bar{C} + \delta_{0,95}.$$

Относительная погрешность результатов измерений соответственно для нижнего и верхнего пределов определяемых концентраций составляет: ацетон 25,0 и 1,9 %, метилэтилкетон 27,0 и 1,24 %, метилизобутилкетон 25,8 и 0,71 %.

6. Техника безопасности. н-Пентанол — вещество, обладающее значительной общей токсичностью и смешанным раздражающим действием. При длительном воздействии вызывает раздражение глаз и дыхательных путей, прилив крови к голове, приступы головокружения, тошноту, рвоту. Может вызвать невриты, полиневриты, психические расстройства, сердечные и почечные заболевания. Защита: местные вытяжные устройства и общая вентиляция помещений, защитные очки, перчатки.

Ацетон, метилэтилекетон, метилизобутилкетон — вещества, поражающие последовательно все отделы центральной нервной системы, при дыхании в течение длительного времени накапливаются в организме. Вызывают раздражение слизистых оболочек глаз, носа и горла. Защита: местная и общая вентиляция помещения.

Диэтиловый эфир — вещество, действующее слегка раздражающе на дыхательные пути. При отравлении наблюдается сонливость, потеря сознания. Защита: местная и общая вентиляция помещения.

52. МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВЫБРОСАХ ПРЕДПРИЯТИЙ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентрации полициклических ароматических углеводородов, в том числе бенз(а)пирена, в выбросах предприятий черной металлургии.

2. Метод измерения. Метод основан на разделении веществ на стеклянной капиллярной колонке и их последующем определении на хроматографе пламенно-ионизационным детектором. Диапазон измеряемых концентраций 10^{-4}—100 мг/м^3.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

газовый хроматограф серии «Цвет-100», ЛХМ-80, «Биохром-1» с блоком программирования температуры и пламенно-ионизационным детектором (порог

[1] Подготовлена Всесоюзным научно-исследовательским и проектным институтом по очистке технологических газов, сточных вод и использованию вторичных энергоресурсов предприятий черной металлургии. Исполнители: А. А. Степаненко, С. В. Телегин, Н. В. Чумаченко.

чувствительности по пропану $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ мг/с);

интегратор И-02;

стеклянная капиллярная колонка, длина 100 м, внутренний диаметр 0,25—0,30 мм;

делитель газового потока любого типа, обеспечивающий деление от 1:20 до 1:100;

пробоотборное устройство со сменными наконечниками;

аспиратор любого типа;

фильтровальная ткань ФПП-15-1, 7 (фильтры АФА-ВП или фильтры из стекловолокна);

патрон для фильтра металлический;

поглотительные склянки с пористой стеклянной пластинкой;

аппарат Сокслета, ГОСТ 9777—74;

колба Вюрца, ГОСТ 10394—72;

баня водяная, ТУ 64-1-2850—76;

сушильный шкаф, ГОСТ 13474—70;

микрошприц «Газохром-101» емкостью 1 мкл, ТУ 25.05-2152—76;

секундомер механический СДС пр-1-2, ГОСТ 5072—79Е;

микроскоп МПБ-2, ТУ 3-3.824—78;

барометр-анероид, ГОСТ 23696—79;

весы микроаналитические рычажные, класс 2, цена деления не более 0,00001 г, ГОСТ 24104—80Е;

линейка измерительная металлическая, ГОСТ 427—75;

бюксы с притертой пробкой емкостью 5 и 10 мл, ГОСТ 7148—70;

гелий под давлением не ниже 0,5 МПа, МРТУ 51-940—80;

водород технический ГОСТ 3022—80;

воздух под давлением не ниже 0,3 МПа, ГОСТ 11882—73;

бензол для криоскопии, чда, ГОСТ 14198—78, очищенный путем перегонки и обработки активированным углем;

неподвижная фаза СКТФВ-803 (фенил — 4 %, винил — 0,15 % метилсиликоновый эластомер), ВТУ 38—3Г360—69;

дихлорметан, ТУ 6-09-06-856—77;

тетрахлорид кремния;

N-(2-метил-2, 3-эпоксипентилиден-4)-анилин;

ртуть;

нафталин, ТУ 6-09-2200—77;

2-метилнафталин, ТУ 6-09-06-649—75;

1-метилнафталин, ТУ 6-09-4487—77;

дифениленоксид, ТУ 6-09-05-7—73;

аценафтен, ТУ 6-09-4490—77;

флуорен, ТУ 6-09-3102—78;

фенантрен, ТУ 5П-134—71;

антрацен, ТУ 6-09-2283—77;

бенз(а)антрацен, ТУ 6-09-15-283—76;

флуорантен;

пирен;

хризен;

бенз(е)пирен;

бенз(а)пирен;
перилен;
2,3-бензодифениленоксид.

4. Подготовка и проведение измерений.

Подготовка стеклянной капиллярной колонки

Стеклянный капилляр длиной 100 м, внутренним диаметром 0,25—0,30 мм присоединяют к устройству для нанесения неподвижных жидких фаз и динамическим методом наносят на внутреннюю поверхность капилляра пленку тетрахлорида кремния. Концы колонки запаивают на микропламени газовой горелки и помещают в воздушный термостат. Колонку выдерживают в термостате при 350 °С в течение 6 ч. После охлаждения до комнатной температуры концы колонки вскрывают и продувают сухим инертным газом. При объемном расходе 5 мл/мин продувка продолжается в течение 1 ч. Этого достаточно для полного удаления газообразных веществ из колонки.

После продувки на внутреннюю поверхность динамическим методом наносят пленку N-(2-метил-2,3-эпоксипентилиден-4)-анилина. Концы колонки запаивают и помещают в термостат, нагретый до 300 °С. При этой температуре колонка выдерживается в течение 5 ч. После охлаждения концы колонки вскрывают и промывают колонку дихлорметаном до исчезновения желтой окраски. Затем колонку высушивают инертным газом и на образовавшийся промежуточный слой наносят стационарную фазу СКТФВ-803.

Приготавливают 15 %-ный раствор неподвижной фазы в бензоле. Раствором фазы заполняют 8—10 м капилляра. Сразу после раствора фазы в капилляр вводят ртуть в количестве, достаточном для образования в капилляре столбика длиной около 10 см и проталкивают образовавшуюся пробку со скоростью примерно 3 см/мин, создавая на входе в колонку давление инертного газа.

После продавливания пробки раствора фазы через капилляр в течение 48 ч продувают инертный газ, медленно увеличивая его расход до 1 мл/мин. Затем колонку помещают в термостат и, не прерывая поток газа, начинают повышать температуру со скоростью 0,5 °С/мин от комнатной до 260 °С. При конечной температуре выдерживают колонку в течение 5 ч. В процессе кондиционирования из колонки полностью удаляются растворитель и низкомолекулярные примеси. Приготовленную таким образом колонку устанавливают в хроматограф в соответствии с прилагаемой инструкцией по его эксплуатации.

Отбор проб

Отбор проб газа, содержащего полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), проводят комбинированным методом посредством тканевых фильтров ФПП или фильтров из стекловолокна и трех последовательно соединенных поглотительных сосудов с пористой стеклянной пластинкой, заполненных бензолом. Пробы отбирают при соблюдении равенства скоростей газов в точке отбора и во входном сечении пробоотборного устройства. Количество пропущенного через поглотители газа зависит от концентрации ПАУ и может составлять 3 $м^3$.

После отбора каждой пробы производят смыв пробоотборной трубки бензолом, объединяя его с растворителем из поглотительных склянок. Фильтр

с отобранной пробой помещают в аппарат Сокслета и экстрагируют бензолом. Экстракт объединяют с растворителем из поглотительных сосудов и смывом пробоотборной трубки, переносят в колбу Вюрца и отгоняют растворитель на водяной бане. Остаток смывают несколькими порциями бензола в предварительно взвешенный бюкс.

Бензол из экстракта удаляется в сушильном шкафу при температуре 80 °С. После удаления бензола бюкс снова взвешивают, добавляют внутренний стандарт (2,3-бензодифениленоксид) в количестве 3—5 % массы пробы и повторно растворяют в минимальном количестве бензола. Точность взвешивания 0,00001 г.

Анализ проб

Условия хроматографического анализа:
неподвижная жидкая фаза СКТФВ-803;
температура колонки 100—240 °С;
скорость подъема температуры 3 °С/мин;
температура испарителя 300 °С;
температура детектора 300 °С;
расход газа-носителя (гелия) 4 мл/мин;
расход водорода 30 мл/мин;
расход воздуха 300 мл/мин;
объем вводимой пробы 0,5—1,0 мкл;
деление пробы 1:50;
скорость диаграммной ленты 600 мм/ч.

Типичная хроматограмма градуировочной смеси приведена на рис. 52.1. Относительные времена удерживания полициклических ароматических углеводородов (в порядке выхода) следующие:

1. Нафталин	0,205	10. Карбазол	0,753
2. 2-Метилнафталин	0,278	11. Флуорантен	0,938
3. 1-Метилнафталин	0,292	12. Пирен	0,975
4. Дифенил	0,342	13. 2,3-Бензодифениленоксид	1,000
5. Аценафтен	0,436	14. Бенз(а)антрацен	1,218
6. Дифениленоксид	0,462	15. Хризен	1,228
7. Флуорен	0,525	16. Бенз(е)пирен	1,615
8. Фенантрен	0,700	17. Бенз(а)пирен	1,630
9. Антрацен	0,711	18. Перилен	1,662

Определение градуировочной константы

Для расчета результатов анализа методом внутреннего стандарта необходимо определить градуировочную константу, представляющую собой отношение коэффициента чувствительности определяемого компонента к коэффициенту чувствительности внутреннего стандарта:

$$K_{i,\text{ст}} = \frac{K_i}{K_{\text{ст}}} = \frac{m_i S_{\text{ст}}}{m_{\text{ст}} S_i},$$

где $S_{\text{ст}}$ и S_i — площади пиков стандартного вещества и определяемого компо-

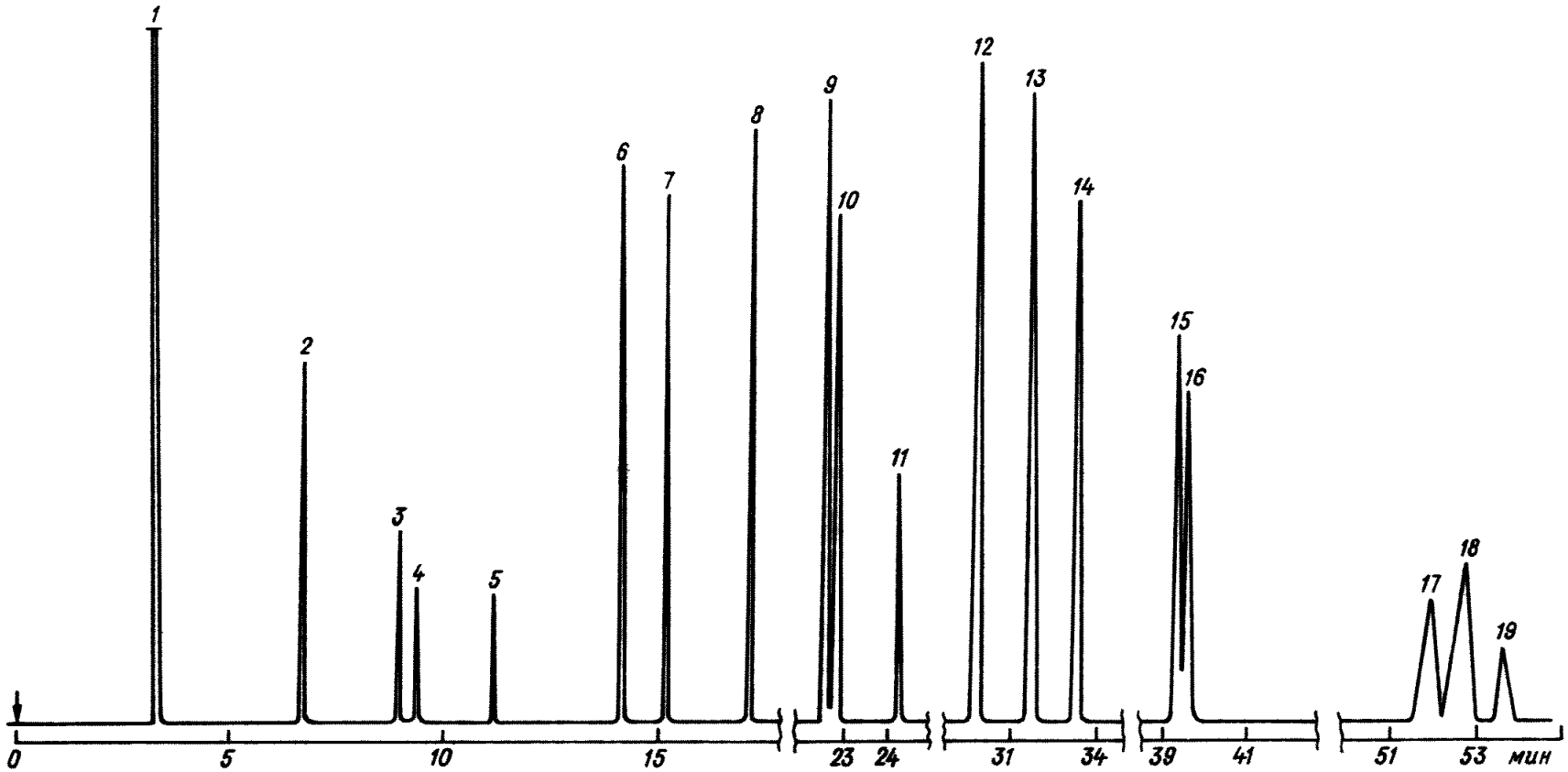


Рис. 52.1. Типичная хроматограмма градуировочной смеси.

1 — растворитель, *2* — нафталин, *3*—*2*-метилнафталин, *4*—*1*-метилнафталин, *5* — дифенил, *6* — аценафтен, *7* — дифениленоксид, *8* — флуорен, *9* — фенантрен, *10* — антрацен, *11* — карбазол, *12* — флуорантен, *13* — пирен, *14*—*2*, *3*-бензодифениленоксид, *15* — бенз(а)антрацен, *16*—хризен, *17* — бенз(е)пирен, *18* — бенз(а)пирен, *19* — перилен.

нента, мм^2; $m_{ст}$ и m_i — навески стандартного вещества и определяемого компонента, мг.

Для этой цели берут несколько навесок стандартного вещества и определяемого компонента в соотношении от 5:1 до 1:5, которые растворяют в минимальном количестве бензола. В принятых условиях анализа хроматографируют все полученные градуировочные смеси, находят значения площадей пиков (S_i и $S_{ст}$) для определяемого компонента и стандарта и по формуле вычисляют градуировочную константу. В качестве принятого значения $K_{i/ст}$ берут среднее квадратическое из всех опытов. Если необходимо определить несколько компонентов, то для каждого из них определяют градуировочную константу указанным способом.

5. Обработка результатов измерений. Расчет концентрации (мг/м^3) определяемого компонента в исследуемом газе производится по формуле:

$$C_i = \frac{S_i K_{i/ст} m_{ст}}{S_{ст} V_0},$$

где S_i — площадь пика определяемого компонента, мм^2; $K_{i/ст}$ — градуировочная константа; $m_{ст}$ — навеска стандартного вещества, добавленная к исследуемой пробе, г; V_0 — объем пропущенного через установку газа, приведенный к нормальным условиям, м^3:

$$V_0 = \frac{273 V_i P}{(273 + t)\ 1013},$$

где V_i — объем пропущенного через установку газа, м^3; P — давление газа, гПа; t — температура газа перед аспиратором, °С.

Суммарная погрешность измерений концентрации индивидуальных полициклических ароматических углеводородов складывается из суммы неисключенных систематических и случайных погрешностей и составляет ± 17 %.

Результаты определения концентраций по данной методике должны быть представлены в виде

$$\overline{C_n} \pm \delta,$$

где $\overline{C_n}$ — среднее арифметическое результата определения; δ — абсолютная погрешность результата определения, вычисляемая по формуле:

$$\delta = \frac{tS}{\sqrt{n}},$$

где t — табличное значение коэффициента распределения Стьюдента, S — среднее квадратическое отклонение по всему массиву определений.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\overline{C_n} - C_i)^2}{n-1}},$$

где C_i — единичное определение.

Результаты, отличающиеся друг от друга больше, чем на $\pm\delta$ считают грубой ошибкой и исключают из рассмотрения. Величину δ надо вычислять для каждой серии параллельных определений.

6. Техника безопасности. Отбор проб производственных газовых выбросов должен производиться с учетом инструкций по технике безопасности, действующих на предприятии.

Анализ по данной методике выполняется согласно инструкции «Основные правила безопасности работы в химической лаборатории», инструкций по эксплуатации газового хроматографа, а также правил работы с бенз(а)пиреном.

7. Требования к квалификации оператора. К работе допускаются лица, имеющие квалификацию лаборанта или инженера, проработавшие в химической лаборатории не менее года, имеющие навыки в области газожидкостной хроматографии и прошедшие инструктаж по технике безопасности.

53. МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ ПРОБ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентраций ароматических углеводородов (бензола, толуола и ксилолов) в тех случаях, когда пробы промышленных выбросов подвергаются газохроматографическому анализу спустя несколько дней после их отбора.

Методика позволяет селективно отбирать и анализировать пробы ароматических углеводородов при наличии в выбросах кислородсодержащих соединений: спиртов, кетонов, кислот. Диапазон измерений 50—2000 мг/м^3.

2. Метод измерения. Метод основан на насыщении анализируемым газом воды, находящейся в замкнутом сосуде в равновесии с газом, и последующем газохроматографическом анализе газовой фазы.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

газовый хроматограф серии «Цвет-100», ЛХМ-8МД или любой другой с пламенно-ионизационным детектором (порог чувствительности по пропану $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ мг/с);

колонка хроматографическая из нержавеющей стали, внутренний диаметр 3 мм, длина 3 м;

аспиратор любой модели;

поглотительные приборы Рыхтера емкостью около 50 мл;

термометр лабораторный ГОСТ 215—73Е;

секундомер, ГОСТ 5072—79Е;

барометр, ГОСТ 23696—79;

линейка измерительная металлическая, ГОСТ 427—75;

шприц медицинский ШК-01-001, ТУ 64-1-378—78 емкостью 1 мл, цена деления шкалы – 0,02 мл;

микрошприц МШ-10, ТУ 2.833.106;

микрошприц МШ 50М, ТУ 2.833.104;

---

[1] Подготовлена Главной геофизической обсерваторией им. А. И. Воейкова (В. В. Цибульский, Л. И. Короленко).

бутыль стеклянная емкостью 20 л, ГОСТ 14182—80;
система газоснабжения СГС-2, ТУ 6-09—1.550.044—72;
воздух технический, ГОСТ 17433—80;
азот технический, ГОСТ 9093—74;
носитель хроматон N-AW (ЧССР), зернение 0,25—0,315 мм;
неподвижная фаза нитрилотрипропионитрил, ТУ 6-09-3391—78;
гексан для хроматографии, ТУ 6-09-1997—77;
бензол для хроматографии, ТУ 6-09-779—76;
толуол для хроматографии, ТУ 6П-70—68;
м-ксилол для хроматографии, ТУ 6-09-4565—77;
о-ксилол для хроматографии, ТУ 6-09-915—76;
п-ксилол для хроматографии, ТУ 6-09-4609—78;
ацетон, чда, ГОСТ 2603—79;
чашка выпарительная фарфоровая № 6, емкостью 250 мл, ГОСТ 9177—74;
мерный цилиндр емкостью 100 мл, цена деления 1 мл, ГОСТ 1770—74.

4. Подготовка и проведение измерений.

Подготовка хроматографических колонок

Насадочную колонку промывают ацетоном, продувают воздухом и заполняют насадкой через воронку, уплотняя насадку равномерным постукиванием. Наполненную колонку продувают азотом при температуре 100 °С в течение 8 ч, не подсоединяя колонку к детектору хроматографа. Наладку и вывод хроматографа на рабочий режим производят в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

Условия проведения измерений:

неподвижная фаза: нитрилотрипропионитрил — 20 % от массы носителя хроматон N-AW (0,25—0,315 мм);

расход газа-носителя (азота) 30 мл/мин;

расход водорода 30 мл/мин;

расход воздуха 300 мл/мин;

температура термостата колонок 80 °С;

температура испарителя 150 °С;

скорость диаграммной ленты 2400 мм/ч;

объем анализируемой пробы 0,4 мл;

продолжительность анализа 10 мин.

Времена удерживания: бензола — 2 мин 35 с, толуола — 4 мин 10 с, мета-ксилола — 6 мин 20 с, пара-ксилола — 6 мин 27 с, орто-ксилола — 8 мин 45 с.

Построение градуировочной зависимости

Результаты анализа определяют по градуировочным зависимостям площади пика (S мм^2) от концентраций бензола, толуола и ксилолов (C мг/м^3) методом абсолютной калибровки. Для построения градуировочных зависимостей готовят не менее пяти искусственных смесей чистых веществ с воздухом в предполагаемом диапазоне концентраций веществ в исследуемых пробах.

Приготовление искусственных смесей производят статическим методом в стеклянной бутыли емкостью 20 л. Точный объем бутыли определяют исходя из

массы дистиллированной воды, заливаемой в бутыль, и плотности воды при температуре измерений. Для перемешивания смеси в бутыль помещают пластинки из тефлона. Бутыль герметично закрывают пробкой с отводом диаметром 10 мм и длиной 20—30 мм. К отводу подсоединяют силиконовую трубку с заглушкой. Промежуток между концом отвода и заглушкой не должен превышать 10—15 мм. Дозировку анализируемых компонентов производят аттестованным микрошприцем МШ-50 через силиконовую трубку.

Концентрацию (C мг/м^3) компонентов искусственной смеси (бензола, толуола, м-, п-, о-ксилола) вычисляют по формуле:

$$C=\frac{Vd}{V_0}\cdot 10^3,$$

где V — объем компонента, мкл; d — плотность компонента, г/см^3; V_0 — объем бутыли, л.

Приготовленную искусственную смесь выдерживают в течение 1,5—3 ч, периодически перемешивая, хроматографируют не менее шести раз и вычисляют по хроматограмме площади пиков бензола, толуола и ксилолов путем умножения высоты на ширину пика, измеренную на расстоянии полувысоты. Строят градуировочную зависимость площади пика вещества (мм^2) от его концентрации в искусственной смеси (мг/м^3) в соответствии с МИ 137—77 «Методикой по нормированию метрологических характеристик, градуировке, поверке хроматографических приборов универсального назначения и оценке точности результатов хроматографических измерений».

При постоянных условиях режима работы хроматографа проверку градуировочной зависимости производят не реже одного раза в месяц.

Отбор проб

Пробы производственных газовых выбросов для анализа ароматических углеводородов отбирают в поглотители Рыхтера. Поглотитель заполняют дистиллированной водой приблизительно на 1/5 общего объема, и пропускают анализируемый воздух через поглотитель. Теоретический расчет показывает, что для насыщения 10 мл воды при 20 °С необходимо пропустить через поглотитель чуть больше 100 мл исследуемого газа. Однако для полной замены газовой фазы над водой в поглотителе следует пропустить исследуемого газа в 10—20 раз больше. Метод не требует точного учета объемов пропущенного газа и поглощающей жидкости. После отбора пробы поглотитель герметично закрывают резиновыми трубками со стеклянными заглушками и переворачивают его так, чтобы вода перекрывала входы в поглотитель, и газ не находился в прямом контакте с заглушками. После этого поглотитель устанавливают в перевернутом виде в штатив.

Проба исследуемого газа может храниться в поглотительных приборах длительное время. Так, например, уменьшение концентрации ароматических углеводородов за 7 суток хранения не превышает 10 %.

Анализ проб

Газохроматографическому анализу подвергают газ, находящийся в поглотителе над водой. Для анализа в испаритель хроматографа вводят 0,4 мл анализируемого газа.

5. Обработка результатов измерений. После хроматографирования вычисляют площади соответствующих пиков и по градуировочным зависимостям находят концентрации бензола, толуола и ксилолов.

Оценка точности измерений концентраций бензола, толуола и ксилолов проведена при числе измерений $n=6$ и принятой доверительной вероятности 0,95 по ГОСТ 8.207—76, ГОСТ 12.1.016—79 в диапазоне концентраций веществ 50—2000 мг/м^3.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение шести параллельных измерений, округленное до трех значащих цифр. Относительная суммарная погрешность измерения при принятой доверительной вероятности 0,95 не превышает ± 14 %.

6. Техника безопасности. При отборе проб выбросов в атмосферу должны соблюдаться общие правила безопасности для предприятий и организаций соответствующей отрасли.

Анализ выполняется согласно «Основным правилам безопасной работы в химической лаборатории», «Инструкции по эксплуатации газового хроматографа».

54. МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕРКАПТАНОВ И ДРУГИХ ДУРНОПАХНУЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения серосодержащих компонентов в промышленных выбросах в атмосферу. Минимальные значения определяемых концентраций составляют: 400 мг/м^3 — для метилмеркаптана, 150 мг/м^3 — для сероводорода; 600 мг/м^3 — для диметилсульфида, 300 мг/м^3 — для двуокиси серы. Максимальные значения определяемых концентраций для всех указанных веществ — 50 000 мг/м^3.

2. Метод измерения. Метод основан на газохроматографическом разделении анализируемых компонентов смеси и их последующем определении на приборе с детектором по теплопроводности. Присутствующие в промышленных выбросах диметилдисульфид, метиловый, этиловый и изопропиловый спирты не мешают определению исследуемых соединений из-за существенной разницы времен удерживания.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

хроматограф лабораторный ЛХМ-8МД, модель 5, ТУ 25-05-1497—73;
секундомер, ГОСТ 5072—70Е;
набор стандартных сит «Физприбор»;
магнитная мешалка ММ-3, ГОСТ 16981—71;
шприц медицинский емкостью 100 см^3, ТУ 64-1-1279—75;
шприц медицинский емкостью 2 см^3, ТУ 64-1-378—73;

---

[1] Методика подготовлена Сибирским научно-исследовательским институтом целлюлозы и картона (Г. Н. Корская, Че Сан Гун, О. П. Жаботиньска, Т. Ф. Казаринова).

кран-дозатор, ОКБА (г. Дзержинск);
шестиходовой кран-переключатель, ОКБА (г. Дзержинск);
масштабная линейка, ГОСТ 247—75;
лупа, ГОСТ 8309—57;
мановакуумметр, жидкостный U-образный, ГОСТ 2405—80;
весы аналитические, ГОСТ 24104—80Е;
электроаспиратор М-822, ТУ 64-1-862—77;
колба круглодонная, одногорлая, емкостью 500 $см^3$, ГОСТ 10394—72;
колба круглодонная, двугорлая, емкостью 1000 $см^3$, ГОСТ 10394—72;
колба круглодонная, трехгорлая, емкостью 500 $см^3$, ГОСТ 10394—72;
воронка капельная емкостью 100 $см^3$, ГОСТ 8613—75;
воронка с конусом, ГОСТ 19908—74;
цилиндр мерный с носиком емкостью 100 $см^3$, ГОСТ 1770—74;
трубка хлоркальциевая U-образная с пришлифованной пробкой, ГОСТ 9964—74;
керн с изогнутым отводом, ГОСТ 9425—71;
аппарат Киппа емкостью 500 $см^3$, ГОСТ 8058—73;
стакан высокий с носиком емкостью 100 $см^3$, ГОСТ 10394—72;
поглотитель Рыхтера емкостью 30 $см^3$, ГОСТ 17784—72;
холодильник спиральный с внутренним охлаждением, ГОСТ 9499—70;
насос водоструйный, ГОСТ 10696—75;
термометр лабораторный 0—250 °С, ГОСТ 215—73Е;
термометр лабораторный низкоградусный (+30...—60) °С, ГОСТ 9177—74;
склянка для промывания газов емкостью 100 $см^3$, ГОСТ 10378—73;
газовые пипетки емкостью 250—500 $см^3$, ГОСТ 18954—73;
сосуд Дьюара емкостью 1000 $см^3$;
газозаборная трубка (d — 8 мм, l — 50 мм), ГОСТ 9964—71;
сульфид железа, чда, МРТУ 6-09-4531—67;
соляная кислота, хч, ГОСТ 3118—77, 10 %-ный и 20 %-ный растворы;
хлорид кальция плавленый, ч, ГОСТ 4460—77;
едкое кали, ОСТ 6-01-301—74;
сульфит натрия безводный, чда, ГОСТ 195—77;
серная кислота, хч, ГОСТ 4204—77, концентрированная и 10 %-ный раствор;
пятиокись фосфора, чда, ТУ 6-09-4173—76;
едкий натр, чда, ГОСТ 4328—77, 20 %-ный раствор;
s-Метилизотиомочевина сернокислая, ч, ТУ 6-09-2643—78;
диметилсульфид, ч, ТУ 6-09-13—565—77;
полиэтиленгликольадипинат, ЧССР;
целит С-22, 80—100 меш;
сероводород, двуокись серы, метилмеркаптан (синтезируют перед использованием);
гелий газообразный, ТУ 51-940—80;
нестандартное вспомогательное устройство (рис. 54.1—54.3).

Нестандартным вспомогательным устройством является сосуд экспоненциального разбавления (СЭР), который используется для приготовления градуировочных газовых смесей.

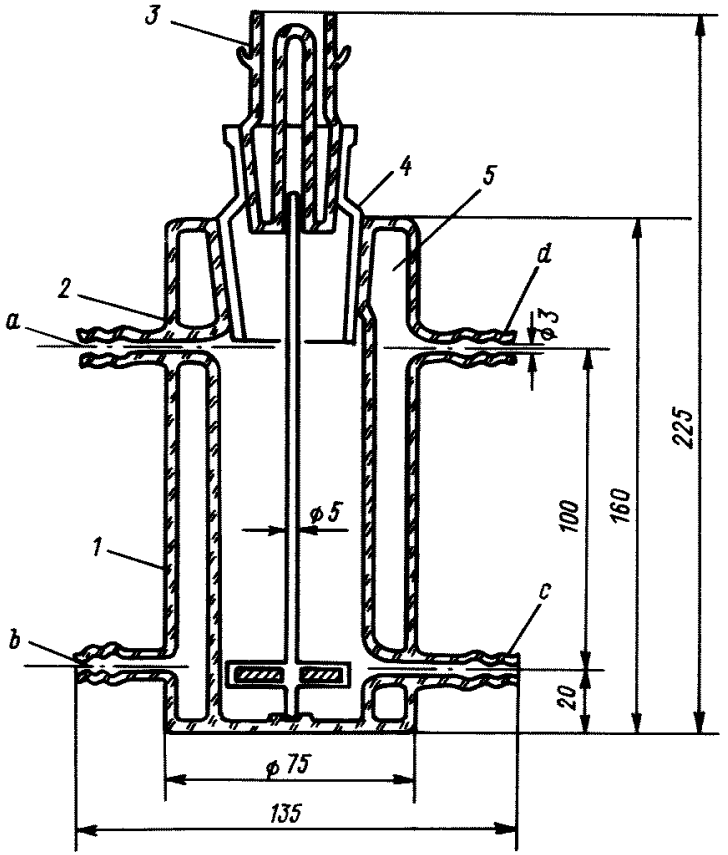


Рис. 54.1. Сосуд экспоненциального разбавления.

1 — корпус, *2* — мешалка, *3* — крышка, *4* — конус, *5* — термостатируемая рубашка; *a* — вход газа-разбавителя, *в* — вход термостатируемой жидкости, *c* — выход градуировочной газовой смеси, *d* — выход термостатируемой жидкости.

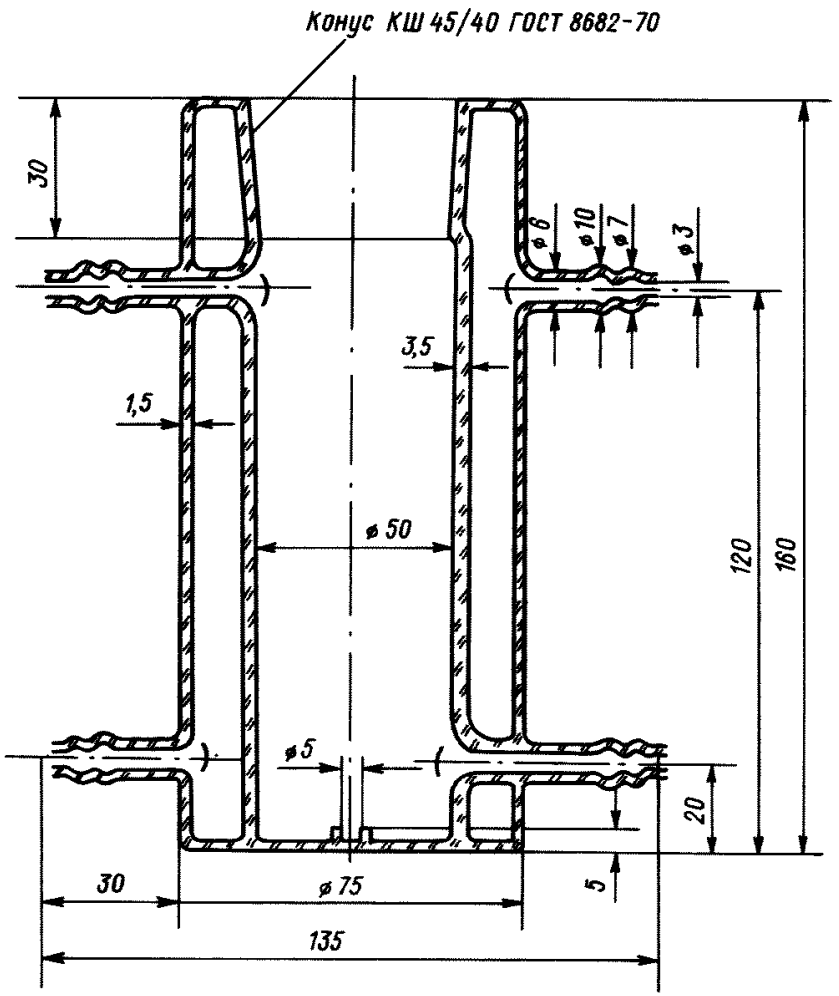
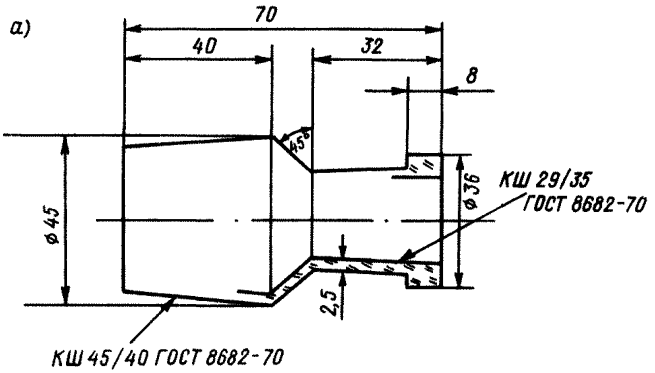
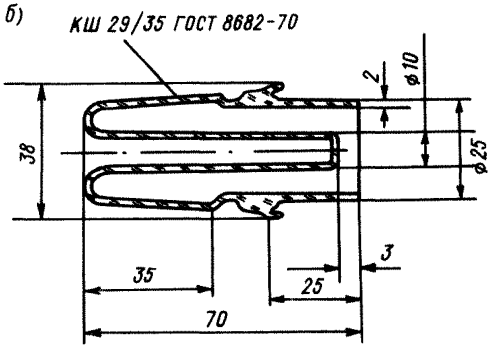


Рис. 54.2. Корпус сосуда экспоненциального разбавления.





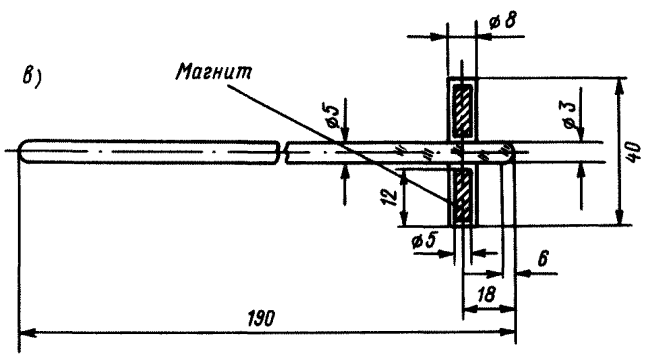


Рис. 54.3. Детали сосуда экспоненциального разбавления.
а — конус, *б* — крышка, *в* — мешалка.

4. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление насадки и заполнение хроматографической колонки

Для приготовления насадки на две колонки берут целита С-22 22,38 г и полиэтиленгликольадипината (ПЭГА) 3,36 г (15 % массы твердого носителя). Взятую навеску ПЭГА растворяют в ацетоне и выливают этот раствор на носитель в фарфоровую чашку. Объем приготовленного раствора должен превышать объем твердого носителя так, чтобы при смешивании в фарфоровой чашке над поверхностью твердого носителя образовался жидкий слой высотой не менее 5 мм.

Для испарения растворителя чашку помещают на водяную баню, нагретую до 50 °С, и осторожно перемешивают шпателем. После испарения растворителя, когда приготовленная насадка станет легкосыпучей (исчезнет запах растворителя), ее помещают для просушивания в термостат при температуре 80—90 °С на 3—4 ч. Приготовленную насадку отсеивают от пыли и комков. Чистую сухую спиралевидную колонку заполняют приготовленным сорбентом с помощью водоструйного насоса. Концы колонки закрывают тампонами из стекловолокна; колонку устанавливают в термостат хроматографа для тренировки, не подсоединяя выход к детектору.

Тренировку колонки производят при температуре 180 °С (предельно допустимая рабочая температура) в течение 8 ч, продувая газом-носителем с расходом 60 мл/мин. После тренировки колонки рекомендуется досыпать насадку, так как она несколько уплотняется.

Для проведения анализа подготовленную колонку подсоединяют к детектору, устанавливают давление и необходимый расход газа-носителя на входе в прибор, проверяют герметичность газовых линий. При работе с детектором по теплопроводности необходимо помнить, что газ-носитель включается в первую очередь (перед включением прибора) во избежание перегорания нити катарометра при включении тока моста. Вывод хроматографа на режим выполняют согласно инструкции по монтажу и эксплуатации прибора.

Условия хроматографического анализа:

хроматографическая колонка из нержавеющей стали (длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм);

насадка — 15 % полиэтиленгликольадипината на носителе целит С-22, зернение 80—100 меш);

температура термостата колонки 50 °С;

температура газового крана-дозатора 50 °С;

температура термостата детектора 110 °С;

ток моста детектора (катарометра) 150 мА;

расход газа-носителя (гелия) 30 $см^3$/мин;

объем пробы (дозирующей петли) 1 $см^3$;

скорость диаграммной ленты 720 мм/ч.

Построение градуировочной зависимости

Градуировку хроматографа проводят методом экспоненциального разбавления, сущность которого заключается в пропускании через детектор с постоянной скоростью смеси газов, в которой концентрация исследуемого вещества

убывает во времени по экспоненциальному закону:

$$C_t = C_0 e^{-\frac{Q}{V}t} \quad (1)$$

где C_t — концентрация компонента в смеси в момент времени t, мг/см^3; V — объем сосуда экспоненциального разбавления, см^3; Q — объемный расход газа-носителя, см^3/мин; t — время от момента ввода компонента до момента измерения, мин; C_0 — исходная концентрация анализируемого вещества, мг/см^3.

Схема лабораторной установки для калибровки детектора представлена на рис. 54.4. Правильность градуировки существенно зависит от точности приготовления исходных концентраций анализируемых веществ.

Для приготовления исходных концентраций метилмеркаптана и диметилсульфида известные навески указанных веществ в тонкостенных запаянных ампулах количественно переносят в сосуд экспоненциального разбавления (СЭР). После вакуумирования СЭР ампулу разбивают и, термостатируя СЭР при 50 °С, начинают интенсивное перемешивание смеси. Для правильности приготовления начальной концентрации проводят также выравнивание остаточного давления в СЭР с внешним давлением путем подачи инертного газа (гелия). Контроль за давлением в сосуде ведут по манометру (погрешность измерения ± 2 %). Начальные концентрации рассчитывают по формуле:

$$C_0 = \frac{m}{V}, \quad (2)$$

где m — навеска вещества в ампуле, мг; V — объем сосуда экспоненциального разбавления, см^3.

Исходные концентрации сероводорода и двуокиси серы готовят методом парциальных давлений при стабильной температуре СЭР, равной 30 °С. Перед приготовлением смеси заданной концентрации (около 1 мг/см^3) сосуд промывают объемом инертного газа, превышающим объем сосуда в 10 раз, после чего в сосуде создают давление около 600 мм рт. ст. и проверяют систему на герметичность (столб ртути в U-образном манометре должен находиться на постоянном уровне). Поворотом крана соединяют емкость с анализируемым газом и сосуд; при этом столбик ртути опускается до нулевой отметки. Концентрацию вещества в смеси рассчитывают по формуле:

$$C_0 = \frac{\Delta P \cdot 273M}{760\,(273+t)\,22{,}4}, \quad (3)$$

где C_0 — начальная концентрация исследуемого вещества, мг/см^3; ΔP — перепад давлений, мм рт. ст.; M — молекулярная масса вещества, г; 22,4 — объем г-моля вещества при нормальных условиях, л.

После приготовления начальной концентрации каждого из анализируемых веществ через входной кран СЭР с постоянной скоростью 60 мл/мин подают газ-разбавитель и с помощью крана-дозатора смесь, вытекающую из СЭР, вводят в хроматограф. Интервал ввода пробы для сероводорода и метилмеркаптана — 1 мин, для двуокиси серы и диметилсульфида — 2 мин. Оптимальное время ввода пробы — 7 с. Отрезок типичной для метода экспоненциального разбавления хроматограммы представлен на рис. 54.5.

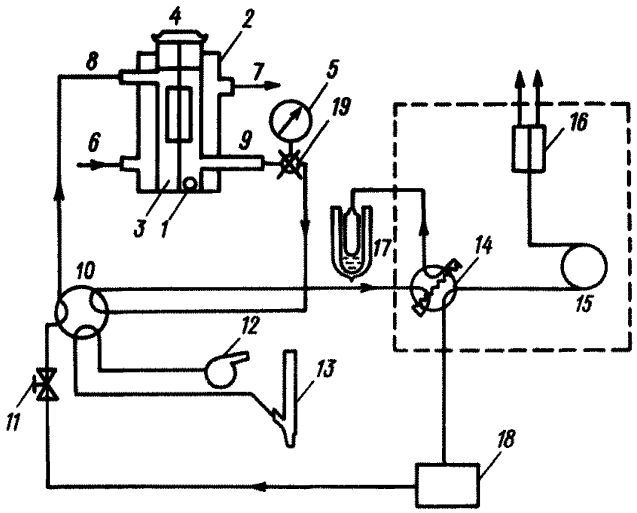


Рис. 54.4. Схема лабораторной установки для калибровки детектора.

1 — ампула с анализируемым веществом, *2* — термостатируемая рубашка, *3* — магнитная мешалка; *4* — крышка сосуда, *5* — манометр, *6* и *7* — вход и выход термостатируемой жидкости, *8* — вход газа-разбавителя, *9* — выход анализируемого вещества с газом-разбавителем, *10* — шестиходовой кран, *11* — вентиль тонкой регулировки, *12* — вакуумный насос, *13* — мыльный расходомер, *14* — кран-дозатор, *15* — хроматографическая колонка, *16* — детектор; *17* — приемник анализируемого вещества, *18* — блок подготовки газов, *19* — трехходовой кран.

На основе полученных хроматограмм измеряют высоты хроматографических пиков h и рассчитывают по формуле (1) соответствующие им концентрации исследуемых веществ в момент времени t. По полученным результатам строят градуировочные зависимости $\lg h = f(\lg C)$. Для каждого из анализируемых веществ в линейном диапазоне детектора находят градуировочные коэффициенты по формуле:

$$K = \frac{h}{C},$$

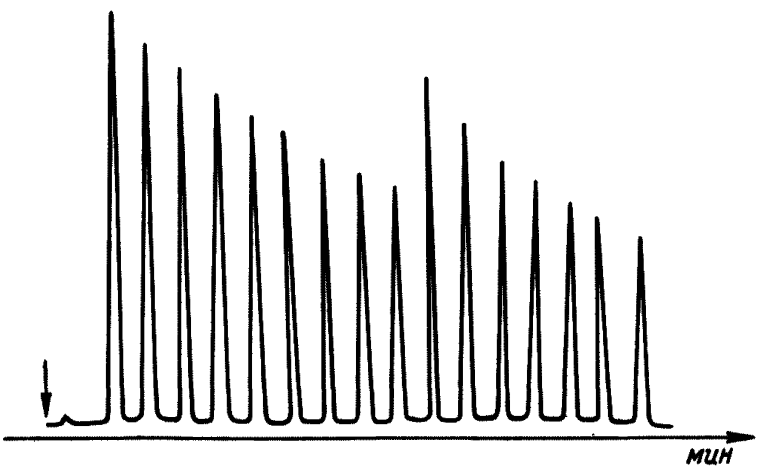


Рис. 54.5. Отрезок хроматограммы, полученной в эксперименте по методу экспоненциального разбавления.

которые используют далее при расчете концентраций веществ в пробах.

Проверку чувствительности детектора проводят один раз в месяц. В качестве контрольной смеси используют смесь сероводорода с инертным газом концентрацией 3,0 % (по объему). Первый раз получают хроматограмму этой смеси перед градуировкой хроматографа, а затем через месяц. Если изменение высоты пика не превышает 15 %, то градуировочные коэффициенты умножают на поправку k, которую рассчитывают по формуле:

$$k = \frac{h_0 - h_t}{h_0},$$

где h_0 первоначальная высота пика, h_t — высота пика по истечении времени.

Отбор проб и проведение анализа

Отбор производственных проб производят в две соединенные последовательно газовые пипетки, предварительно проверенные на герметичность. Аспирирование осуществляют с помощью воздуходувки или аспирационной системы. Скорость аспирации 0,2—0,5 л/мин. Для удаления паров воды и определения влажности парогазов при влагосодержании более 20 % перед пипетками помещают конденсационную систему и U-образную трубку с хлористым кальцием. При содержании влаги менее 20 % применяют только U-образную трубку с хлористым кальцием. Во избежание занижения концентраций анализируемых веществ, осуществляют 10-кратный обмен воздуха в системе.

Анализ пробы проводят в течение 1—2 ч после отбора из-за нестабильности определяемых веществ. Для непосредственного хроматографического анализа шприцем на 100 см^3 отбирают через резиновую заглушку из одной газовой пипетки при открытом кране второй около 80 см^3 исследуемой пробы и вводят в хроматограф через кран-дозатор 3 раза по 20 см^3. Такой объем необходим для 10-кратной промывки газовых трактов крана-дозатора. После каждого ввода и хроматографирования кран-дозатор промывают воздухом.

5. Обработка результатов измерений. На полученных хроматограммах измеряют высоты пиков и рассчитывают концентрации (C' % по объему) исследуемых веществ по формуле:

$$C' = \frac{H}{K},$$

где H - высота хроматографического пика, мм; K — градуировочный коэффициент, мм/%.

Концентрацию вещества (C мг/м^3) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{C'M \cdot 10\,000}{22{,}4},$$

где M — молекулярная масса вещества.

Суммарная погрешность методики при доверительной вероятности 0,95 составляет для сероводорода и двуокиси серы 7 %, диметилсульфида — 8 %, метилмеркаптана — 12 %.

6. Техника безопасности. Все виды работ с серосодержащими соединениями проводить только в вытяжном шкафу. Стеклянные сосуды (газовые пипетки, сосуды Дьюара, бутыли и др. сосуды) должны быть обмотаны изоля-

ционной лентой или помещены в чехлы из металлической сетки. При работе на хроматографе все блоки прибора должны быть заземлены. Должны выполняться все требования правил техники безопасности при работе со сжатыми газами и электрическим напряжением до 250 В. Обслуживание и ремонт прибора во избежание несчастных случаев необходимо осуществлять только квалифицированным персоналом. Места отбора проб должны быть оборудованы рабочей площадкой, защищены оградительными устройствами, хорошо освещены. Необходимо пользоваться правилами техники безопасности, утвержденными на предприятиях отрасли.

7. Требования к квалификации оператора. Лаборанты должны быть знакомы с основами газохроматографического метода анализа и иметь навыки работы в аналитической лаборатории.

55. МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ В ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ [1]

1. Назначение методики. Настоящая методика предназначена для определения акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислот в газовых выбросах химической промышленности в диапазонах концентраций 5—15 000 мг/м^3 (для АК) и 5—5000 мг/м^3 (для МАК).

2. Метод измерения. Измерение концентраций АК и МАК производится методом адсорбционного концентрирования с последующим газохроматографическим анализом водных растворов десорбированных кислот на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Для уменьшения необратимой сорбции кислот в разделительной колонке в линию газа-носителя подаются пары муравьиной кислоты. Концентрирование кислот осуществляется на силохроме, пропитанном карбонатом натрия. Градуировочные растворы кислот готовят гравиметрическим методом. Определению АК мешает масляная кислота.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

хроматограф лабораторный серии «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором ДИП-2;

весы лабораторные ВЛР-200, ГОСТ 24104—80Е;

весы лабораторные равноплечие ВЛР-1000, ГОСТ 24104—80Е;

линейка измерительная металлическая, ГОСТ 427—75;

мерная колба 2-100-2, ГОСТ 1770—74;

пипетки, ГОСТ 20292—74; 2-2-1, 2-2-5, 2-2-10;

секундомер механический, ГОСТ 5072—79Е;

сушильный шкаф типа СНОЛ-6, ГОСТ 13474—79;

аспирационное устройство, обеспечивающее отбор воздуха с расходом 0,5 л/мин;

---

[1] Методика подготовлена Научно-исследовательским институтом химии и технологии полимеров им. академика В. А. Каргина (Ю. Г. Сухарев, Н. Р. Литвинов, Т. М. Лютова).

микрошприц МШ-10, ТУ 2.833.106;

колонки разделительные стеклянные (200×0,3) см из комплекта хроматографа;

колонки накопительные изготавливаются из химико-лабораторного стекла группы ХС-2 и ХС-3 ГОСТ 21400—75 (рис. 55.1);

колба К-2-100-29-32, ГОСТ 25336—82;

склянка для получения смеси газа-носителя с парами муравьиной кислоты (рис. 55.2);

стакан СВ 14/8, ГОСТ 25336—82;

чашка ЧВП-1-100, ГОСТ 25336—82;

кислота акриловая, ректификат, ТУ 6-01-1182—79;

кислота метакриловая, очищенная, ТУ 6-01-914—79;

кислота пропионовая, ч, ТУ 6-09-1694—72;

кислота муравьиная, ч, ГОСТ 5848—73;

кислота соляная, чда, ГОСТ 3118—77;

полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА), ТУ 6-09-4544—77;

натрий углекислый, хч, ГОСТ 83—79;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;

силохром-3 (0,5—1 мм), ТУ 38-4-01-230—78;

твердый носитель: целит 545, зернение 0,2—0,175 мм;

азот, ГОСТ 9293—74;

водород, тип А, ГОСТ 3022—80;

воздух, ГОСТ 11882—73;

стекловолокно, ГОСТ 10146—74;

фенолфталеин, ГОСТ 5850—72, 1 %-ный раствор в 60 %-ном этиловом спирте;

заглушки для накопительных колонок (изготавливаются из ПВХ-трубки диаметром 3—6 мм, ТУ 6-01—1196);

ацетон, ГОСТ 2603—79.

4. Подготовка и проведение измерений.

Подготовка разделительных колонок

Стационарную фазу для заполнения разделительных колонок готовят следующим образом. Берут 30 $см^3$ твердого носителя, взвешивают его с погрешностью не более 0,01 г, затем взвешивают ПЭГА в количестве, составляющем 20 % массы твердого носителя, и растворяют его при нагревании а ацетоне. Раствор добавляют к носителю, помещенному в чашку ЧВП. Ацетон берут в таком количестве, чтобы раствор покрывал носитель слоем 0,5—1 см. Затем при постоянном перемешивании растворитель выпаривают на водяной бане до получения сыпучего порошка.

Обработанный таким образом носитель выдерживают в сушильном шкафу не менее 3 ч при температуре 180 °С, после чего заполняют им две разделительные колонки, оставляя незаполненными их концы, входящие в испаритель.

В склянки для получения смеси газа-носителя с парами муравьиной кислоты наливают по 5—10 мл муравьиной кислоты и устанавливают их в линию газа-носителя между блоком подготовки газов и термостатом колонок. Затем колонки присоединяют к испарителю и, не соединяя их с детектором,

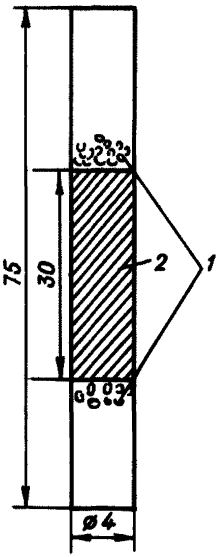


Рис. 55.1. Накопительная колонка.
1 — стекловолокно, *2* — сорбент.

продувают азотом со скоростью 2,4 л/ч при температуре 180 °С в течение 12 ч. После кондиционирования колонки соединяют с детектором.

Подготовка накопительных колонок

В чашку вносят 50 см^3 силохрома-3 и карбонат натрия в количестве 10 % массы силохрома. Массу обоих компонентов определяют с погрешностью не более 0,01 г. Затем в чашку вносят дистиллированную воду и 5 мл раствора фенолфталеина. Слой жидкости под поверхностью силохрома при этом должен быть не менее 0,5 см.

После растворения карбоната натрия воду испаряют на водяной бане при постоянном перемешивании. Подсушенный сорбент помещают на 3 ч в сушильный шкаф при температуре 120 °С, а затем переносят в круглодонную колбу, добавляют к нему дистиллированную воду в количестве 75 % массы сорбента и энергично встряхивают колбу до получения однородной сыпучей массы.

Подготовленным сорбентом заполняют накопительные колонки согласно рис. 55.1. Заполненные колонки закрывают заглушками и хранят в темноте.

Приготовление градуировочных и стандартных растворов

Для приготовления градуировочных растворов в мерную колбу емкостью 100 мл наливают немного воды, взвешивают ее и добавляют такое количество АК и МАК, чтобы концентрация полученного раствора была 1—3 г/л. Массу введенных кислот определяют с погрешностью ±0,15 мг. Раствор доливают водой до метки, тщательно перемешивают и рассчитывают концентрации кислот. Для градуировки используют не менее трех растворов различной концентрации. Основной стандартный раствор представляет собой раствор пропионовой кислоты (ПК) концентрацией 2—3 г/л. Готовят его так же, как градуировочный раствор.

Разбавленный стандартный раствор получают разбавлением основного раствора в 10 раз.

Градуировочные смеси готовят, смешивая в стаканчиках равные объемы основного стандартного раствора и каждого из трех градуировочных растворов.

Изготовление заглушек для накопительных колонок

Конец поливинилхлоридной трубки разогревают до размягчения на спиртовке, зажимают его с помощью плоскогубцев и отрезают заглушку.

Отбор проб

Накопительную колонку соединяют с аспирирующим устройством и пропускают через нее воздух со скоростью 0,5 л/мин. Продолжительность отбора воздуха определяется концентрацией кислот в воздухе, поэтому при отборе проб следует обращать внимание на изменение окраски сорбента. Если длина зоны, изменившей окраску, превысила 3 % длины слоя сорбента, отбор следует прекратить, зафиксировав количество пропущенного воздуха.

Если изменение окраски незаметно, отбор ведут в течение 20 мин. Максимальное количество пропускаемого воздуха — 10 л, минимальное — 0,5 л. При отборе фиксируют температуру и давление. Колонки с отобранной пробой закрывают заглушками.

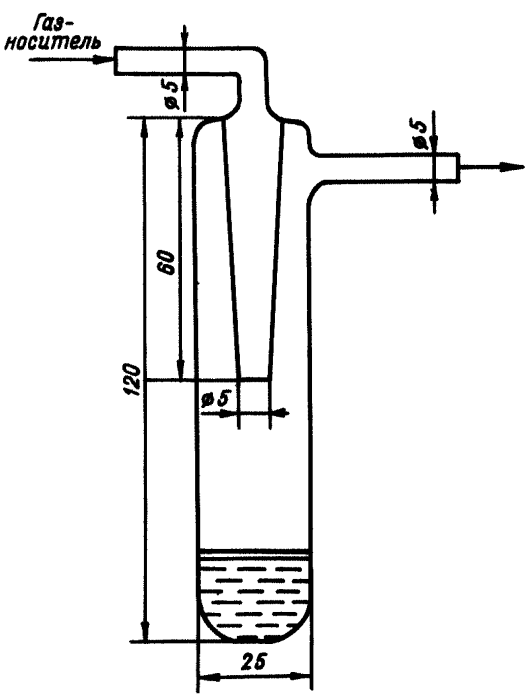


Рис. 55.2. Склянка для получения смеси паров муравьиной кислоты с газом-носителем.

Отобранные пробы могут храниться в течение недели. Полнота поглощения АК≈98 %, МАК≈100 %.

Условия проведения измерений

Условия окружающей среды, при которых суммарная погрешность находится на уровне заданной, следующие: давление 973—1026 гПа; температура 10—35 °С; относительная влажность воздуха 30—80 %; отсутствие веществ, вызывающих коррозию хроматографа.

Условия хроматографического анализа:
температура термостата колонок 165 °С;
температура испарителя 225 °С;
скорость газа-носителя 2,4 л/ч;
скорость диаграммной ленты 600 мм/ч;
расход водорода 2 л/ч;
расход воздуха 20 л/ч;
пределы измерения $5 \cdot 10^{-11}...2 \cdot 10^{-9}$ А;
продолжительность одного определения 10 мин;
дрейф нулевой линии — не более 5 % от верхнего предела измерений.

Определение градуировочной характеристики

В испаритель хроматографа вводят 2 мкл градуировочной смеси. На блоке ИМТ-0,5 подбирают необходимый предел измерений, а затем снимают по пять хроматограмм для каждой градуировочной смеси. Времена выхода пиков фиксируют по секундомеру. Хроматограмма смеси приведена на рис. 55.3.

На полученных хроматограммах измеряют высоты пиков, соответствующих кислотам, и округляют результаты до целого значения ближайшего меньшего числа.

Определение концентрации кислот в накопительных колонках

Содержимое накопительной колонки количественно переносят в стаканчик. Для этого удаляют проволокой тампон стекловолокна из колонки и помещают его в стаканчик. Затем ссыпают туда весь сорбент, слегка постукивая по колонке, и переводят в стаканчик второй тампон, проталкивая его через колонку, очищая ее тем самым от остатков сорбента.

В стаканчик вводят 2 мл основного или разбавленного стандартного раствора и три капли (около 0,2 мл) разбавленной 1:2 соляной кислоты; содержимое стаканчика перемешивают стеклянной палочкой. Разбавленный стандартный раствор применяют в том случае, если изменение окраски сорбента при отборе проб незаметно.

После отстаивания 2 мкл раствора вводят в испаритель.

На блоке ИМТ-0,5 подбирают нужные пределы измерения для каждого компонента и снимают три хроматограммы анализируемой смеси. Времена выхода пиков кислот фиксируют по секундомеру. Если при анализе пробы возникает необходимость перейти на более чувствительный диапазон измерения, чем тот, на котором проводилось предыдущее, следует, установив на блоке ИМТ-0,5 нужные пределы измерения, ввести в колонку 2 мкл дистиллиро-

ванной воды.

Если на хроматограмме будут зарегистрированы пики кислот высотой более 5 мм, промывку следует повторить.

5. Обработка результатов измерений.

Расчет градуировочной характеристики

Полученные для градуировочных смесей значения высот пиков приводят к единому пределу измерений и вычисляют отношение θ_i высот пиков определяемых кислот и стандарта:

$$\theta_i = \frac{h_x}{h_{ст}},$$

где h_x и $h_{ст}$ — приведенные высоты пиков определяемой кислоты и стандарта соответственно, мм.

Максимально допустимое расхождение между результатами пяти параллельных определений θ_i при доверительной вероятности 0,95 не должно превышать 11,6 % для МАК и 15 % для АК.

Градуировочную характеристику K рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{C_x V_x}{\bar{\theta} C_{ст} V_{ст}},$$

где C_x и $C_{ст}$ — концентрации градуировочного и стандартного раствора соответственно, г/л; V_x и $V_{ст}$ — объемы градуировочного и стандартного растворов соответственно, мл; $\bar{\theta}$ — среднее арифметическое значение θ_i для данной градуировочной смеси.

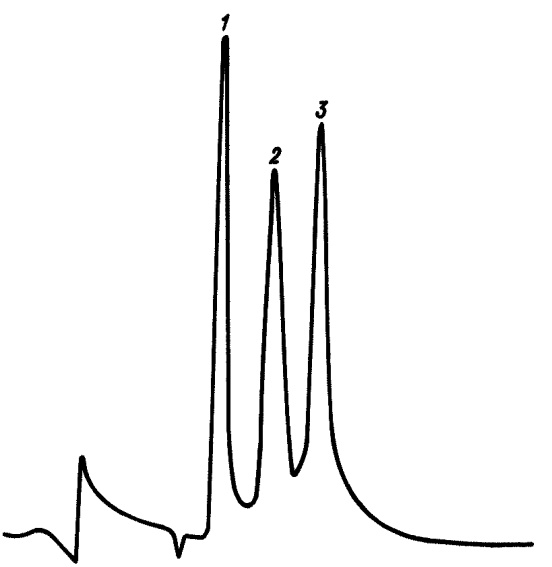


Рис. 55.3. Хроматограмма смеси кислот.
Кислоты: *1* — пропионовая, *2* — акриловая, *3* — метакриловая.

За градуировочную характеристику принимают среднее арифметическое результатов ее определения не менее чем в трех градуировочных смесях.

Определение концентрации кислот в газовых выбросах

Полученные при анализе проб значения высот пиков приводят к единому пределу измерений и вычисляют θ_i. Максимально допустимое расхождение между результатами трех параллельных определений θ_i из одной пробы не должно превышать 10 % для МАК и 12,5 % для АК.

Содержание кислот в газовых выбросах (C_j мг/м^3) рассчитывают по формуле:

$$Cj = \frac{K\theta\bar{C}_{ст}V_{ст}}{V_0} \cdot 1000,$$

где K — градуировочная характеристика определяемой кислоты; $\bar{\theta}$ — среднее арифметическое значение θ_i для данной пробы; V_0 — объем воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (0 °С и 760 мм рт. ст.), л. Приведение объема воздуха к нормальным условиям производится по формуле:

$$V_0 = \frac{273VP}{(273+t)\ 760},$$

где V — объем воздуха, пропущенный через накопительную колонку, л; P — атмосферное давление во время отбора пробы, мм рт. ст.; t — температура воздуха во время отбора пробы, °С.

Конечный результат определения концентрации кислот в газовых выбросах (С мг/м^3) представляют в виде:

для АК: $C = C_j \pm 0{,}06C_j$;

для МАК: $C = C_j \pm 0{,}04C_j$.

6. Техника безопасности. АК и МАК обладают общетоксическим и резко раздражающим действием. Пары кислот раздражают слизистые оболочки и дыхательные пути. Пары АК вызывают заболевание глаз — конъюнктивит. ПДК МАК в воздухе рабочей зоны — 10 мг/м^3, ПДК АК — 5 мг/м^3.

Работа с АК и МАК должна проводиться таким образом, чтобы исключить возможность непосредственного соприкосновения с ними.

Все рабочие помещения, в которых ведется работа с АК и МАК или содержащими их смесями, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией.

7. Требования к квалификации оператора. Анализы выполняются лаборантами 5 разряда.

56. МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ ПРОИЗВОДСТВА КАУЧУКОВ И РЕЗИНЫ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентрации нитрила акриловой кислоты (НАК) в организованных и неорганизованных выбросах в промышленности синтетического каучука. Диапазон измеряемых концентраций 0,25—40 мг/м^3.

2. Метод измерения. Метод основан на использовании газожидкостной хроматографии на приборе с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) без концентрирования пробы.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

газовый хроматограф серии «Цвет-100» или ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором (порог чувствительности по пропану для ЛХМ-80 — $1 \cdot 10^{-11}$ г/с для «Цвет-100» — $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ мг/с);

колонка хроматографическая из нержавеющей стали, длина — 1 м, диаметр — 3 мм;

шприцы цельностеклянные емкостью 200—250 мл, МРТУ 46-631—70;

шприцы медицинские типа «Рекорд» емкостью 1, 2, 5, 10, 20 мл, ГОСТ 22967—82;

микрошприцы МШ-1 и МШ-10, ТУ 2.833.106;

линейка измерительная, ГОСТ 5161—72;

секундомер, ГОСТ 5072—79Е;

машина электрическая счетная любого типа;

набор сит «Физприбор» или сита аналогичного типа;

посуда лабораторная фарфоровая, ГОСТ 9147—80Е;

весы аналитические типа ВЛА 200-2М, ГОСТ 24104—80Е;

бутыли стеклянные емкостью 10, 20—23 л, ГОСТ 1482—80;

барометр-анероид, ГОСТ 23696—79;

термометр, диапазон измерения 0—100 °С, цена деления 1 °С, ГОСТ 215—73Е;

мерная посуда емкостью 2000, 500, 100 мл, ГОСТ 8.100—73;

водород технический, сжатый, ГОСТ 3022—80;

воздух технический, ГОСТ 17433—80;

гелий газообразный, ТУ 51-940—80;

полисорб-1, фракция 0,25—0,315 мм, ТУ 6-09-3602—74;

этиловый спирт, ректификат, ГОСТ 18300—72;

нитрил акриловой кислоты, ГОСТ 11097—73;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;

водяная баня, ТУ 61-1-2850—76;

аппарат Сокслета, ГОСТ 9777—74;

электропечь сопротивления лабораторная, ГОСТ 13474—79;

---

[1] Методика подготовлена Воронежским филиалом Государственного проектного и научно-исследовательского института промышленности синтетического каучука (Гипрокаучука) (Н. А. Никулин, И. Б. Маслова, Н. Б. Зубкова, Л. К. Лесникова, А. С. Смородинова, В. И. Никитин).

толуол для хроматографии, ГОСТ 14710—78;
эфир этиловый, ГОСТ 6265—74;
лупа измерительная, ГОСТ 25706—83.

4. Подготовка и проведение измерений. Определение следует проводить при следующих параметрах окружающей среды: температура 10—35 °С; влажность 30—80 %.

Отбор проб

Пробы производственных газовых выбросов отбираются в цельностеклянные шприцы. При этом замеряются параметры газовых потоков. Уменьшение влияния адсорбции НАК стенками шприца достигается 8—10-кратным прокачиванием его анализируемой газовоздушной смесью. После отбора проб шприцы закрываются стеклянными заглушками. Пробы газовоздушной смеси для хроматографирования отбирают в медицинский стеклянный шприц путем прокола резиновой трубки и одновременного поддавливания поршня цельностеклянного шприца. Пробы исследуемой газовоздушной смеси хранению не подлежат.

Приготовление сорбента

В аппарат Сокслета загружают около 8 г полисорба-1, зернением 0,25—0,315 мм, подсоединяют к колбе с 50 мл этилового эфира, ставят на водяную баню с температурой 50—60 °С. В течение 4 ч происходит промывание полисорба-1 эфиром. Промывание производят дважды. Затем сорбент промывают толуолом в течение 4 ч, сушат и заполняют хроматографическую колонку. Подготовку колонки и заполнение сорбентом выполняют по инструкции, прилагаемой к хроматографу.

Подготовка хроматографа

Подключение хроматографа к сети, проверка на герметичность и вывод на режим выполняют согласно инструкции по монтажу и эксплуатации хроматографа.

Условия анализа:
сорбент — полисорб-1; фракция 0,25—0,315 мм;
температура термостата 100 °С;
температура испарителя 150 °С;
расход газа-носителя (гелия) 28 мл/мин;
расход водорода 25 мл/мин;
расход воздуха на детектор 220 мл/мин;
объем пробы газовоздушной смеси 1—5 мл;
скорость диаграммной ленты 240 мм/ч;
продолжительность одного анализа 10 мин;
относительное время удерживания НАК 7 мин 15 с.

Градуировка хроматографа

Количественную оценку результатов анализа определяют по градуировочным коэффициентам зависимости площади пика (S мм^2) от концентрации

НАК (C мг/м^3) методом абсолютной калибровки. Для нахождения градуировочных коэффициентов хроматографируют не менее 5 искусственных смесей с различными концентрациями НАК, равномерно распределенными по диапазону измерений.

Приготовление искусственных смесей НАК с воздухом проводится статическим методом в бутыли, объем которых определен с погрешностью 3 %. Бутыль герметично закрывается пробкой с отводом диаметром 7—10 мм, длиной 30—50 мм. Отвод заглушается пенициллиновой пробкой, через которую дозируют НАК. Точный объем бутыли определяется исходя из массы дистиллированной воды, пошедшей на калибровку бутыли, и плотности воды при температуре измерений.

Перед дозировкой НАК бутыль тщательно продувается азотом (воздухом) и проверяется на чистоту. Дозировку НАК производят микрошприцами емкостью 1 и 10 мкл в жидком состоянии (смесь № 1). Приготовленную искусственную смесь выдерживают в течение 1 ч с целью испарения НАК, затем тщательно перемешивают с помощью тефлоновых колец, помещенных в бутыль, и затем медицинскими шприцами емкостью 10, 20 мл вводят в другую бутыль для получения искусственной смеси № 2. Приготовленную смесь № 2 выдерживают в течение 1 ч, тщательно перемешивают с помощью тефлоновых колец, помещенных в бутыль, и хроматографируют 7—10 раз.

На хроматограммах находят площади пиков путем умножения высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты. Данная операция повторяется для всех взятых смесей.

Расчет концентрации искусственной смеси № 1, полученной при введении в бутыль жидкого НАК, производят по формуле:

$$C_{\text{НАК 1}} = \frac{VdC_0}{V_0 \cdot 100} \cdot 10^3,$$

где $C_{\text{НАК 1}}$ — концентрация НАК в искусственной смеси № 1, мг/м^3; V — объем жидкого НАК, мкл; d — плотность НАК, г/см^3; C_0 — концентрация НАК в исходном реактиве, %; V — объем бутыли, в которой готовится смесь, приведенный к нормальным условиям, л.

Расчет концентрации искусственной смеси № 2, полученной при дозировке в бутыль НАК в газообразном состоянии, производится по формуле:

$$C_{\text{НАК 2}} = \frac{V_{\text{г}} C_{\text{НАК 1}}}{V_0} \cdot 10^{-3},$$

где $C_{\text{НАК 2}}$ — концентрация НАК в искусственной смеси № 2, мг/м^3; $V_{\text{г}}$ — объем газообразного НАК, мл; $C_{\text{НАК 1}}$ — концентрация НАК в искусственной смеси № 1, мг/м^3; V_0 — объем бутыли, в которой готовится смесь, приведенный к нормальным условиям (0 °С, 101,3 кПа), л.

Приведение объема к нормальным условиям производится в соответствии с ГОСТ 8.395—80 по формуле:

$$V_0 = \frac{273 V_t P}{101{,}3\ (273 + t)},$$

где V_t — объем бутыли, в которой готовится смесь, л; P — атмосферное дав-

ление, кПа; t — температура помещения, где приготавливается искусственная смесь, °С.

По полученным данным определяют абсолютный градуировочный коэффициент K (мг/мм^3) для НАК по формуле:

$$K=\frac{C_{\text{НАК}}V_{\text{г}}}{\overline{S}}\cdot 10^{-6},$$

где $C_{\text{НАК}}$ — концентрация НАК в искусственной смеси, мг/м^3; $V_{\text{г}}$ — объем вводимой пробы, мл; $\overline{S}$ — средняя площадь пика НАК, мм^2.

Построение градуировочной зависимости производят в соответствии с МИ 137—77 «Методикой по нормированию метрологических характеристик, градуировке, проверке хроматографических приборов универсального назначения и оценке точности результатов хроматографических измерений».

Анализ проб

Перед проведением анализа необходимо проверить герметичность медицинского шприца: в шприц набирают воздух, отверстие иглы заглушают прокладкой и на место соединения головки иглы с металлическим наконечником шприца наносят мыльную пену. Если при перемещении поршня образуются мыльные пузыри, то необходимо плотнее насадить головку иглы на конус шприца. Пробу исследуемого воздуха в количестве 1—5 мл вводят в хроматограф медицинским шприцем сухим, проверенным на чистоту и предварительно промытым исследуемой газовоздушной смесью; записывают хроматограмму в тех же условиях, в которых проводилась градуировка.

При построении градуировочной зависимости концентрация исследуемых веществ изменяется, объем дозируемой пробы должен быть одинаков. Каждую пробу хроматографируют пять раз. Рассчитывают площади пиков и за результат измерения берут среднее арифметическое значение.

5. Обработка результатов измерений. Концентрация НАК (C мг/м^3) в исследуемой газовоздушной смеси рассчитывается по формуле:

$$C=\frac{SK}{V}\cdot 10^{6},$$

где S — площадь пика, мм^2; K — абсолютный градуировочный коэффициент НАК, мг/мм^2; V — объем анализируемой пробы, мл.

Оценка погрешности измерения концентрации НАК проведена при числе измерений $n=10$ и принятой доверительной вероятности 0,95 по ГОСТ 8.207—76, ГОСТ 12.1.016—79 в диапазоне измерений 0,25—40 мг/м^3. Доверительные границы случайной погрешности $\varepsilon=\pm 4{,}0$ %; границы суммы неисключенных систематических погрешностей $\Theta=\pm 13{,}0$ %; относительная суммарная погрешность результата измерения $\Delta=\pm 14{,}0$ %.

6. Техника безопасности. При выполнении анализов необходимо соблюдать «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях». При работе на хроматографе должны быть выполнены все правила техники безопасности при работе со сжатым взрывоопасным газом и электрическим напряжением до 250 В. Смена колонок в термостате с работающим двигателем вентилятора недопустима.

Заземление всех блоков необходимо как для обеспечения безопасности обслуживания, так и для уменьшения шумов и флуктуации нулевой линии регистратора. Газовое питание хроматографа обычно осуществляется от баллонов до 150 атм.

Запрещается открывать вентиль баллона без установки на нем понижающего редуктора. Не допускается использование водорода в качестве газаносителя.

Нитрил акриловой кислоты является сильным нервно-паралитическим ядом, вызывающим изменения артериального давления, снижение гемоглобина, эритроцитов, дистрофические нарушения в миокарде.

Отбор проб производственных газовых выбросов и их анализ производятся с учетом инструкций по технике безопасности, действующих на каждом предприятии, а также инструкции по эксплуатации хроматографа.

57. МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНОЛА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентрации фенола в вентиляционных выбросах производственных помещений и в выбросах из воздушников аппаратов и емкостей установок фенольной очистки масел.

Диапазон измеряемых концентраций 0,03—3 мг/м^3. Относительная погрешность определения ± 16 %.

2. Метод измерения. Определение концентрации фенола основано на записи хроматографического пика и сравнении его с пиком п-крезола (внутреннего стандарта). Методика предусматривает концентрирование фенола адсорбцией на силикагеле с последующей экстракцией пропиловым спиртом. Непосредственно анализу подлежит экстракт фенола в пропиловом спирте.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

аспиратор модели М-822;
поглотители Зайцева видоизмененные (рис. 57.1);
поглотители с пористой пластиной (рис. 57.2);
секундомер, ГОСТ 5072—79Е;
хроматограф с пламенно-ионизационным детектором;
колонка стеклянная, длина 0,5 м, внутренний диаметр 0,3 см;
весы аналитические ВЛА-200 М, ГОСТ 24104—80Е;
микрошприц типа МШ-10, ТУ 2.833.106;
апиезон L;
полисорб-1, фракция 0,25—0,50 мм, ТУ 6-09-3602—74;
гелий газообразный, ТУ 51-940—80;
ацетон, ч или хч, ГОСТ 2603—79;
п-крезол, ч, ТУ 6-09-2444—77;
толуол, чда, ГОСТ 5789—78;
водород технический, ГОСТ 3022—70;

[1] Методика подготовлена ВНИИУС (В. М. Пожидаев, И. А. Саблукова).

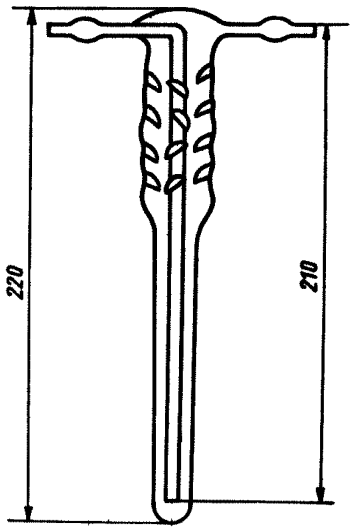


Рис. 57.1. Поглотительный прибор Зайцева (видоизмененный) для зерненых сорбентов в «кипящем слое».

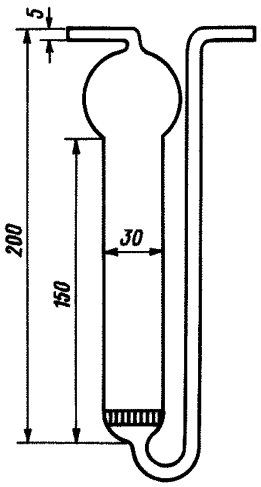


Рис. 57.2. Поглотительный прибор с пористой стеклянной пластинкой.

воздух, ГОСТ 11882—73;
пропанол-1 (пропиловый спирт), хч, ТУ 6-09-4344—77;
кислота соляная, ч или хч, ГОСТ 3118—77, раствор 1:1 по объему;
серебро азотнокислое, ГОСТ 1277—75;
силикагель, КСК, КСМ, фракция 0,25—0,50 мм, ГОСТ 3956—76.

4. Подготовка и проведение измерений.

Отбор проб

Отбор проб ведут в «кипящий» слой силикагеля через 2 (по 3 см^3 силикагеля в каждом) последовательно соединенных поглотителя Зайцева (видоизмененных) с расходом 5 дм^3/мин. Время отбора (T) и объем пропилового спирта для экстракции фенола (V) выбирают с учетом ПДВ (ВСВ) фенола для данного источника в единицах концентрации ($C_{ПДВ}$) согласно табл. 57.1, в которой

$$C_{ПДВ} = \frac{ПДВ}{\omega_в}, \qquad (1)$$

где $\omega_в$ — расход газа, м^3/с.

Подготовка к анализу

По окончании отбора силикагель из поглотителей ссыпают в колбу с притертой пробкой, заливают необходимым количеством пропилового спирта, интенсивно встряхивают и выдерживают 30 мин. Затем сливают с силикагеля экстракт фенола в спирте, берут аликвоту 2 см^3 и добавляют 0,5 см^3 раствора

Таблица 57.1

Время отбора и объем пропилового спирта для экстракции фенола в зависимости от ПДВ (ВСВ) фенола

$C_{ПДВ}$ мг/м³	T мин	V см³
3—1	5	12
1—0,5	10	12
0,5—0,1	20	12
0,1—0,03	60	7

стандарта (п-крезола) в пропиловом спирте с таким расчетом, чтобы площади пиков фенола (при концентрации его в воздухе вентиляционных выбросов равной ($C_{пдв}$) и п-крезола были равны. Концентрацию (C мг/м³) стандартного раствора п-крезола рассчитывают по следующей формуле:

$$C=\frac{2C_{ПДВ}Tw_0}{0{,}5V_AK\cdot 1000}=\frac{C_{ПДВ}T}{50{,}5V}, \qquad (2)$$

где w_0 — расход газа при отборе, равный 5 дм³/мин; K — поправочный коэффициент ПИД для п-крезола (относительно фенола), равный 1,01; V_A — объем пропилового спирта, взятый для экстракции фенола, см³; 2 и 0,5 — аликвоты растворов и крезола в пропиловом спирте соответственно, см³.

20 г полисорба-1 ссыпают в коническую колбу с притертой пробкой, заливают 50 см³ этилового спирта и выдерживают в течение 8 ч, изредка помешивая. Затем полисорб-1 фильтруют и сушат на бумажном фильтре до сыпучего состояния в вытяжном шкафу при комнатной температуре.

Для приготовления сорбента 1,2 г апиезона растворяют в 30 см³ толуола. В полученный раствор вносят 20 г полисорба-1 фракции 0,25—0,50 мм и выдерживают в течение 1 ч. Объем толуола должен быть таким, чтобы весь твердый носитель был покрыт раствором. Растворитель испаряют на песчаной бане при постоянном перемешивании до сухого состояния сорбента.

Колонка промывается ацетоном, высушивается воздухом и заполняется сорбентом (6 % апизона L на полисорбе-1). Заполненная колонка устанавливается в термостат и продувается в течение 5—6 ч с постепенным повышением температуры до 150 °С.

Силикагель КСК, КСМ (фракция 0,25—0,5 мм) обрабатывают соляной кислотой (1:1) при нагревании в течение 3—4 ч, отмывают горячей дистиллированной водой до удаления ионов хлора по реакции с азотнокислым серебром. Затем силикагель высушивают при 100—105 °С и активируют при 200 °С в течение 30 мин. По 3 см³ силикагеля вносят в два последовательно соединенных (видоизмененных) поглотителя Зайцева.

Прибор включают в сеть и выводят на режим в соответствии с инструкцией по пуску и эксплуатации хроматографа. Расход газа-носителя гелия — 30 см³/мин, водорода — 30 см³/мин, воздуха — 300 см³/мин. Температура термостата колонок — 150 °С, испарителя — 200 °С.

Анализ проб

Пробу объемом 1—5 мкл вводят в дозатор с помощью микрошприца.

Записывают хроматограмму фенола и п-крезола. В случае превышения высотой пика фенола высоты эталонного пика п-крезола констатируют превышение ПДВ (ВСВ) фенола для данного источника.

Таким образом, процедура контроля ПДВ фенола в вентиляционных выбросах состоит из следующих этапов:

а) расчет $C_{ПДВ}$ по формуле (1);

б) выбор условий пробоотбора по табл. 57.1;

в) расчет концентрации раствора стандарта (п-крезола);

г) отбор на силикагель пробы выбрасываемого газа;

д) экстракция адсорбированного фенола пропиловым спиртом;

е) отбор аликвоты экстракта (2 $см^3$) и добавление 0,5 $см^3$ раствора стандарта (т. е. приготовление рабочего раствора);

ж) ввод пробы полученного рабочего раствора (1—5 мкл) в хроматографическую колонку;

з) запись хроматограммы рабочего раствора и сравнение высоты пика фенола с эталонным пиком п-крезола (рис. 57.3). В случае необходимости концентрацию фенола C_x $мг/м^3$ в вентиляционных выбросах можно рассчитать по формуле:

$$C_x = \frac{0{,}5 S_ф C V_A}{2 S_{ст} V}, \qquad (3)$$

где $S_ф$ — площадь пика фенола, $мм^2$; $S_{ст}$ — площадь пика стандарта (п-крезола), $мм^2$; C — концентрация раствора стандарта, $мг/см^3$ (см. формулу (2)); V_A — объем пропилового спирта, взятый для экстракции фенола, $см^3$ (см. табл. 57.1); V — объем аспирированного воздуха при отборе пробы, $дм^3$.

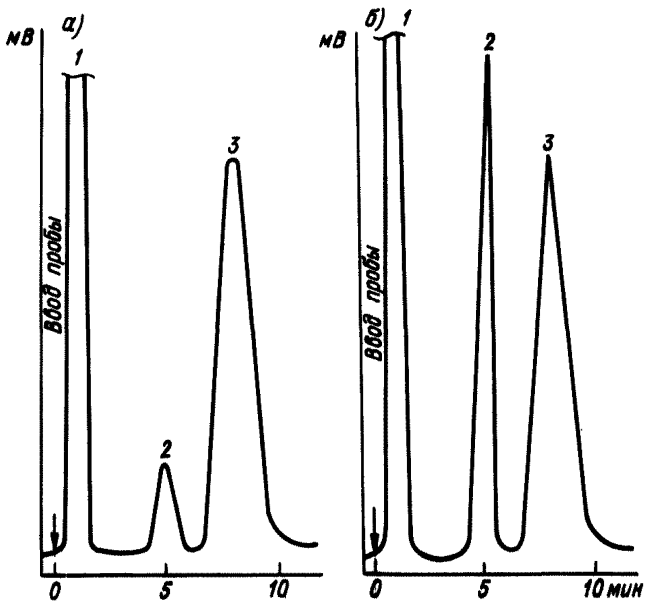


Рис. 57.3. Хроматограмма экстракта фенола (*2*) в пропиловом спирте (*1*) с добавкой п-крезола (*3*).

а — для случая соблюдения ПДВ фенола, *б* — для случая превышения ПДВ фенола.

Для определения концентрации фенола в парогазовой смеси, поступающей в атмосферу из воздушников аппаратов и емкостей (например, установок фенольной очистки масел), отбор проб парогазовой смеси ведут в два последовательно соединенные пустые поглотителя с пористой пластиной, охлаждаемые в водяной бане. Скорость отбора проб поддерживается 0,05—0,15 дм^3/мин. Время отбора проб выбирают с учетом ПДВ (ВСВ) фенола для данного источника.

Концентрация фенола в конденсате определяется с помощью градуировочной смеси — раствора фенола в воде.

Пробы объемом 1—5 мкл вводят в дозатор с помощью микрошприца, записывают хроматограммы фенола градуировочной смеси и конденсата. Градуировочную смесь готовят гравиметрическим методом, растворяя необходимое количество фенола в воде. Концентрацию фенола в градуировочной смеси подбирают равной примерно $C_{\text{ПДВ}}$.

Пример. $C_{\text{ПДВ}}$ фенола контролируемого источника выброса равна 0,0003 г/м^3; скорость отбора пробы 0,1 дм^3/мин; время отбора 10 мин. Объем конденсата, образовавшегося в процессе отбора пробы — 25 см^3.

Концентрация фенола в конденсате равна:

$$C_к = \frac{0{,}0003 \cdot 0{,}1 \cdot 10}{1000} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ мг/см}^3.$$

Концентрация фенола в градуировочной смеси должна находиться в интервале $5 \cdot 10^{-5} ... 5 \cdot 10^{-3}$ мг/см^3. Исходную градуировочную смесь приготавливают следующим образом: на аналитических весах с точностью до 0,0002 г берут навеску фенола 0,1—0,3 г (для примера взято 0,2 г) и растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды. Полученный раствор фенола в воде (концентрация 0,0002 г/см^3) может быть использован для приготовления градуировочных растворов.

Для приготовления разбавленной градуировочной смеси отбирают аликвоту исходного раствора (1 см^3) и разбавляют ее до 1000 см^3 дистиллированной водой. Полученная таким образом градуировочная смесь используется в дальнейшем для градуировки хроматографа.

5. Обработка результатов измерений. Концентрацию фенола (C_x мг/см^3) рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{C_1 S_x M_x V_1}{S_1 M_1 V_x}, \qquad (4)$$

где C_1 — концентрация фенола в градуировочной смеси, мг/см^3; S_1 и S_x — площади хроматографических пиков градуировочной смеси и анализируемой пробы, мм^2; M_1 и M_x — масштабы ослабления выходного сигнала при записи пиков градуировочной смеси и анализируемой пробы; V_1 и V_x — дозируемые объемы градуировочной смеси и анализируемого конденсата, мкл.

6. Техника безопасности. Требования техники безопасности соответствуют ГОСТ 1.26—77 и «Основным правилам безопасности в химических лабораториях».

7. Требования к квалификации оператора. К проведению измерения допускаются лица, проработавшие в химической лаборатории не менее года,

отвечающие квалификации лаборанта или инженера, имеющие опыт работы в области газовой хроматографии, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

58. МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СКИПИДАРА В ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ ЛЕСОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ [1]

1. Назначение методики. Методика используется для определения концентрации скипидара в газовых выбросах лесохимических производств. Диапазон определяемых концентраций скипидара $(0{,}1...20)\cdot 10^3$ мг/м^3.

2. Метод измерения. Метод основан на селективном газохроматографическом определении скипидара в газовых выбросах. Количественный расчет содержания скипидара (по α-пинену) проводят методом внутреннего стандарта. Способ отбора проб — аспирационный, скорость аспирации 0,5—1,0 л/мин. Продолжительность анализа пробы газовых выбросов, включая отбор пробы, 70—80 мин, число параллельных определений $n=3$.

Работа проводится химиком-аналитиком или лаборантом, знакомым с основами газохроматографического анализа.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором (порог чувствительности по пропану $1\cdot 10^{-11}$ г/с) (ЛХМ-80 модель 6, «Цвет-100» или др.);

колонки хроматографические из нержавеющей стали, внутренний диаметр 3 мм, длина 3 м;

лупа измерительная с десятикратным увеличением, ГОСТ 8309—75;

микрошприц МШ-10 или МШ-10М, ТУ 2.833.106;

водяной градуированный аспиратор емкостью 5 или 3 л;

шкаф сушильный, обеспечивающий заданное значение температуры с погрешностью ±5 °С;

плитка электрическая или колбонагреватель;

баня (водяная) комбинированная лабораторная, ТУ 79 РСФСР 231—77;

пробоотборная трубка стеклянная, наружный диаметр 6—8 мм, внутренний 4—5 мм, ГОСТ 23392—79Е;

секундомер, ГОСТ 5072—79Е;

холодильник лабораторный, ГОСТ 9499—70;

насос водоструйный, ГОСТ 25 336—82;

мыльно-пенный измеритель расхода газов;

стекловата;

насадка для перегонки, ГОСТ 25 336—82;

алонж, ГОСТ 25 336—82;

термометр лабораторный стеклянный с конусным взаимозаменяемым

---

[1] Методика подготовлена Центральным научно-исследовательским и проектным институтом лесохимической промышленности (ЦНИИЛХ) (В. Ф. Корытцева).

шлифом от 0 до 150 °С, ГОСТ 215—73Е;

кран трехходовой, ГОСТ 7995—80Е;

стеклянные поглотители (рис. 58.1) или поглотители Зайцева;

цилиндр мерный емкостью 25 мл, ГОСТ 1770—74;

пипетки емкостью 1 и 10 мл, ГОСТ 20 292—74;

воронка делительная емкостью 500 мл, ГОСТ 25 536—82;

воронка стеклянная химическая, ГОСТ 25 336—82;

колба круглодонная со шлифом, термостойкая, емкостью 500 мл, ГОСТ 1094—74;

колба плоскодонная емкостью 300 мл, ГОСТ 1770—74;

колбы плоскодонные с притертой пробкой или пенициллиновые пузырьки с пробками из силиконовой самоуплотняющейся резины, ТУ 38-10 554—76;

стаканы емкостью 50 или 100 мл, ГОСТ 25336—82;.

газ-носитель — гелий технический или азот, аргон;

водород технический, марка А, ГОСТ 3022—70;

октанол-1, ч, ТУ 6-09-3506—78;

α-пинен или скипидар с известной долей α-пинена;

кислота серная концентрированная, чда, ГОСТ 4204—77;

толуол, чда, ГОСТ 5789—78;

бензол технический, ГОСТ 5955—75;

ацетон технический, ГОСТ 2603—79;

хлороформ технический, ГОСТ 20015—74 (или для наркоза);

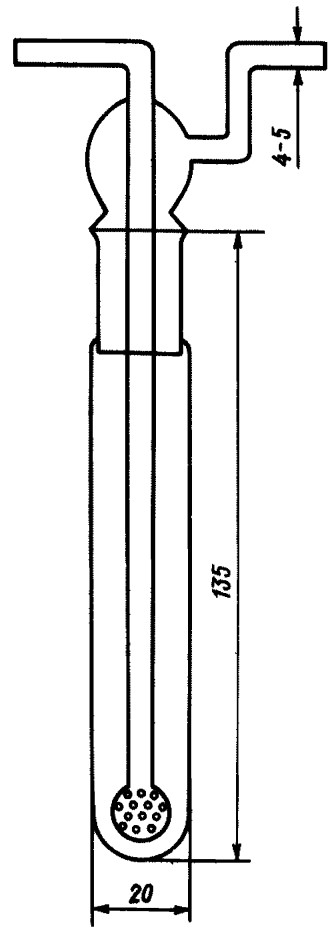


Рис. 58.1. Стеклянный поглотитель.

этиловый спирт, ГОСТ 18300—72;
твердый носитель — хроматон N-AW-DMCS (ЧССР), зернение 0,16—0,20;
неподвижная жидкая фаза — ПФМС-4 (полифенилметилсилоксан-4).

4. Подготовка и проведение анализа.

Подготовка колонки и хроматографа

Для приготовления сорбента носитель — хроматон N-AW-DMCS — взвешивают, помещают в перегонную колбу, соединенную с водоструйным насосом через трехходовой кран. Необходимое количество неподвижной жидкой фазы ПФМС-4 (15 % массы носителя) взвешивают в стаканчике, заливают 25—30 мл хлороформа и переносят в ту же перегонную колбу, где находится носитель. Носитель сразу же заливают раствором жидкой фазы. Стаканчик, в котором взвешивали ПФМС-4, ополаскивают еще 10 мл хлороформа. Объем растворителя должен быть таким, чтобы весь твердый носитель был покрыт раствором жидкой фазы.

Дальнейшее приготовление сорбента, а также подготовку и заполнение колонок, расчет площадей пиков проводят в соответствии с ГОСТ 21533—76 «Продукты лесохимические. Газохроматографический метод анализа».

Заполненную сорбентом колонку закрепляют в термостате колонок хроматографа и, не присоединяя к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя (гелия) при максимальной рабочей температуре 190 °С. Затем колонку подключают к детектору, устанавливают рабочую температуру колонки 90—105 °С, температуру испарителя 150 °С и записывают стабильную нулевую линию при максимальной чувствительности прибора.

Монтаж, наладку и вывод хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией, приложенной к прибору.

Определение градуировочного коэффициента

Градуировочный коэффициент K_i определяют экспериментально для каждой колонки и хроматографа. Готовят градуировочный толуольный раствор, содержащий определяемый компонент (α-пинен) [1] и вещество-стандарт (н-октанол) в соотношении 0,5:1; 1:1; 2:1. Эти растворы хроматографируют 5—7 раз, рассчитывают площади соответствующих пиков и определяют K_i по формуле:

$$K_i = \frac{S_{ст} C_i}{S_i C_{ст}},$$

где C_i, $C_{ст}$ — концентрации определяемого компонента и вещества-стандарта, мг/л; S_i, $S_{ст}$ — площади пиков определяемого компонента и вещества-стандарта, мм^2.

Подготовка толуола

Толуол, используемый в качестве поглотительной жидкости, должен быть

[1] Для расчета K_i (α-пинена) может быть использован α-пинен или скипидар с точно определенной (методом газовой хроматографии на этой же колонке) долей α-пинена.

предварительно очищен. В делительной воронке толуол встряхивают с концентрированной серной кислотой (50 мл на 300 мл толуола) до тех пор, пока слой кислоты не будет иметь очень слабую окраску. Затем толуол перегоняют ($t_{кип}=110$ °С).

Отбор проб

Отбор проб производят с помощью стеклянной пробоотборной трубки, погружая ее в газоход до середины. Применение резиновых шлангов сокращают до минимума.

Пробу газовых выбросов с расходом 0,5—1,0 л/мин пропускают с помощью водяного градуированного аспиратора, а если позволяет категория объекта по взрыво-и пожароопасности, то с помощью электроаспиратора, в течение 20 мин через два последовательно соединенных поглотителя, заполненных 10 и 5 мл очищенного толуола.

При отборе проб используют поглотители Зайцева или стеклянные поглотители, показанные на рис. 58.1. Продолжительность хранения пробы в поглотительных сосудах в холодильнике не более 1 сут, в запаянных ампулах 1—1,5 мес.

Анализ проб

После отбора проб газовых выбросов жидкость из поглотителей сливают вместе, измеряют объем, доводят до 15 мл толуолом. Обычно потери не превышают 0,3—0,4 мл. Затем отбирают 5 мл в пенициллиновый пузырек, добавляют либо раствор стандартного вещества в толуоле, либо просто его навеску, закрывают пробкой из силиконовой резины, тщательно перемешивают. Для газохроматографического анализа из этого пузырька, прокалывая силиконовую пробку иглой микрошприца, отбирают определенный объем пробы.

Площадь пика компонента (S_i мм^2) вычисляют по формуле

$$S_i=h_i\cdot b_i,$$

где h_i — высота пика, мм; b_i — ширина пика, измеренная на половине его высоты, мм.

Хроматографический анализ проводят при следующих условиях: длина стальной колонки 3 м, внутренний диаметр 3 мм; твердый носитель хроматон N-AW-DMCS зернением 0,16—0,20 мм; неподвижная жидкая фаза ПФМС-4 (15 % массы носителя); температура термостата колонок 90 °С при анализе экстракционного и сульфатного скипидара и 105 °С — живичного скипидара; температура испарителя 150 °С; расход гелия 50 мл/мин; расход водорода 30—40 мл/мин; расход воздуха 300—400 мл/мин; объем вводимой пробы 1—5 мкл.

5. Обработка результатов измерений. α-Пинен идентифицируют на хроматограмме по времени удерживания, вычисляют площади пиков.

Расчет концентрации (C_i мг/м^3) производят по формуле:

$$C_i=a\frac{K_iS_iC_{ст}V_п}{S_{ст}V_0},$$

где a — доля α-пинена в скипидаре, выпускаемом данным предприятием; S_i, $S_{ст}$ — площади пиков определяемого компонента (α-пинена) и вещества-стандарта, мм^2; $C_{ст}$ — концентрация вещества-стандарта (н-октанол) в пробе, мг/л; K_i — градуировочный коэффициент; $V_п$ — объем поглотительной жидкости, мл; V_0 — объем исследуемого воздуха при нормальных условиях (0 °С; 101,3 кПа), л.

Приведение объема воздуха к нормальным условиям производят по формуле

$$V_0 = \frac{273\ wT\,(P \pm \Delta P)}{101{,}3\,(273 + t)},$$

где P — атмосферное давление в момент отбора пробы, кПа; w — скорость аспирации, л/мин; T — время аспирации, мин; t - температура анализируемой пробы, °С; ΔP — избыточное давление (разрежение) в газоходе, кПа.

За температуру анализируемой пробы принимают температуру, измеренную вблизи аспиратора. Для определения давления (разрежения) в газоходе к зонду перед отбором пробы присоединяют стеклянный U-образный водяной манометр или петлю из прозрачного шланга, заполненного водой, и измеряют разность уровней воды в обоих коленах. Для перевода давления из мм вод. ст. в мм рт. ст. следует воспользоваться соотношением

$$P_{рт} = P_{вод}/13{,}5.$$

Расчет концентрации скипидара ведут по одному основному компоненту — α-пинену.

Пример. Проанализирована проба газовых выбросов из общего цехового выброса воздушной системы производства экстракционного скипидара. Отбор пробы проведен при $t = -15$ °С и $P = 758$ мм рт. ст. (101,0 кПа). $V_0 = 15{,}8$ л; $V_п = 15{,}1$ мл; $K_i = 1{,}4$; $a = \frac{100}{60{,}3} = 1{,}66$; $C_{ст} = 1733{,}6$ мг/л; $S_{\alpha\text{-пинен}} = 64{,}0$ мм^2; $S_{ст} = 768{,}5$ мм^2. Содержание α-пинена в скипидаре, определенное газохроматографически, составляет 60,3 %.

$$C_{скипидар} = 1{,}66 \cdot \frac{1{,}4 \cdot 1733{,}6 \cdot 15{,}1 \cdot 64{,}0}{15{,}8 \cdot 768{,}5} = 319{,}9 = 0{,}32\ г/м^3.$$

Относительная ошибка определения не превышает 25 %. Воспроизводимость методики, характеризующаяся относительным стандартным отклонением $S_r (p = 0{,}95,\ n = 20)$, в диапазоне концентраций $(0{,}15 \ldots 3{,}3) \cdot 10^3$ колеблется от 0,15 до 0,05.

6. Техника безопасности. Транспортировку, установку и эксплуатацию баллонов со сжатым газом производят в соответствии с инструкцией. Баллон с водородом устанавливать в закрытом металлическом шкафу вне рабочей комнаты.

Тщательно проводить проверку герметичности соединительных линий. Все баллоны должны быть в исправном состоянии, снабжены исправными редукторами и герметичными соединительными линиями. Газовый хроматограф должен эксплуатироваться согласно приложенным к прибору инструкциям, иметь заземление и исправную электропроводку.

Работы по очистке толуола серной кислотой необходимо проводить в вытяжном шкафу, не допускать попадания кислоты на кожу. Если серная кислота попала на кожу, то нужно смыть ее большим количеством воды. Отбирать толуол следует с помощью груши, необходимо избегать его попадания на кожу.

59. МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ БЕНЗИНА И ЭТИЛАЦЕТАТА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентрации бензина и этилацетата в промышленных выбросах производств резиновой промышленности, а также других производств, применяющих эти продукты. Диапазон измерения концентрации бензина составляет 50—30 000 мг/м^3, этилацетата — 5—15 000 мг/м^3.

2. Метод измерения. Для определения концентрации бензина и этилацетата используется газохроматографический метод, основанный на детектировании компонентов пламенно-ионизационным детектором. Проба исследуемого газа вводится без предварительного концентрирования. При определении бензина результаты измерения завышают алифатические углеводороды C_2 — C_9 (предельные и непредельные).

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

газовый хроматограф ЛХМ-8 МД или любой другой с пламенно-ионизационным детектором (порог чувствительности по пропану $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ мг/с);

колонки хроматографические из нержавеющей стали (рабочая и сравнительная), диаметр 3 мм, длина 1 м;

секундомер, ГОСТ 5072—79Е;

аспиратор любой модели;

газовая пипетка, емкостью 0,5—1 л;

шприцы медицинские емкостью 1; 5; 10 мл, МРТУ 64-1-378—68;

микрошприц МШ-10, ТУ 2.833.106;

весы лабораторные, ГОСТ 24 104—80Е;

меры массы, ГОСТ 7328—82Е;

линейка измерительная металлическая ГОСТ 427—75;

лупа измерительная, цена деления 0,1 мм, ГОСТ 8309—75;

бутыль стеклянная емкостью 10 или 20 л;

чашка выпарительная фарфоровая № 6, емкостью 250 мл, ГОСТ 9177—74;

насос водоструйный вакуумный, ГОСТ 10 696—75 или аналогичный;

набор сит «физприбор»;

песочная баня;

муфельная печь, ТУ 79 РСФСР 337—72;

водород электролитический (давление 1,2—1,5 мгс/см^2);

---

[1] Методика подготовлена Всесоюзным научно-исследовательским и конструкторско-технологическим институтом резиновой промышленности (ВНИКТИРП) (М. П. Рязанов, Т. И. Измайлова, З. И. Кузнецова, Л. А. Цицилина).

воздух технический, ГОСТ 11 882—73;

азот технический, ГОСТ 9093—74;

диатомитовый носитель типа сферохром 1, фракция 0,2—0,31 мм;

бензин «галоша»;

этилацетат, хроматографически чистый, ТУ 22П-6—68;

ацетон, чда, ГОСТ 2603—79;

трикрезилфосфат технический, ГОСТ 5728—76.

4. Подготовка и проведение измерений. Лабораторный хроматограф устанавливается в закрытом помещении, с температурой воздуха 10—35 °С и относительной влажностью 30—80 %, с содержанием токсичных агрессивных паров и газов и пыли в пределах санитарных норм.

Подготовка хроматографа к работе осуществляется в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа Лб.1.550.017 ТО.

Условия проведения газохроматографического анализа:

газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (длина колонки 1 м, внутренний диаметр 3 мм);

неподвижная фаза: трикрезилфосфат — 20 % от массы носителя сферохрома 1 (фракция 0,2—0,31 мм);

температура термостата колонок 90 °С;

расход газа-носителя азота 40 мл/мин;

расход водорода 40 мл/мин;

расход воздуха 400 мл/мин;

скорость диаграммной ленты 600 мм/ч;

объем анализируемой пробы 1—10 мл;

продолжительность анализа 3 мин.

На рис. 59.1 представлена типичная хроматограмма определения бензина и этилацетата при вышеуказанных условиях проведения газохроматографического анализа.

Отбор проб

Пробы производственных газовых выбросов для анализа бензина и этилацетата отбираются из вентиляционных систем в стеклянные газовые пипетки емкостью 0,5—1 л. При этом измеряются температура и давление газовых выбросов.

Для уменьшения влияния адсорбции бензина и этилацетата стенками газовой пипетки, через нее аспирируют 8—10-кратный объем анализируемого воздуха со скоростью до 1 л/мин. После отбора проб резиновые шланги, надетые на концевые трубки газовых пипеток, закрывают стеклянными заглушками.

Проба анализируемого воздуха в газовых пипетках хранится при нормальных условиях не более 1 сут.

Приготовление наполнителя колонки

В качестве твердого носителя применяют сферохром 1, зернением 0,2—0,31 мм, необходимое количество которого взвешивают с погрешностью не более 0,01 г и помещают в выпарительную чашку. Рассчитанное количество неподвижной жидкой фазы (трикрезилфосфат — 20 % массы носителя) взвеши-

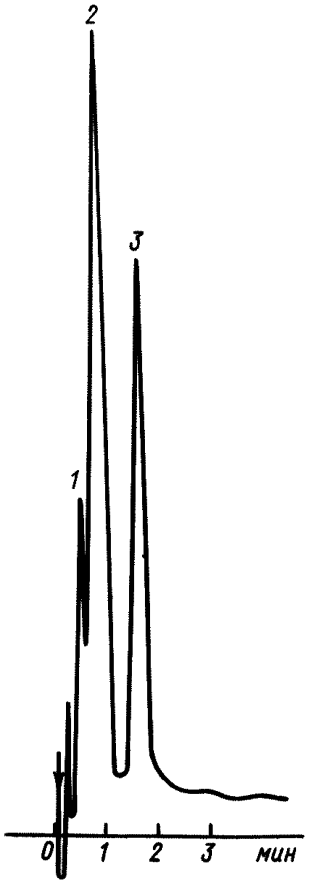


Рис. 59.1. Типичная хроматограмма определения бензина (*1*+*2*) и этилацетата (*3*).

вают с погрешностью не более 0,001 г и растворяют в ацетоне. Объем растворителя должен быть таким, чтобы весь твердый носитель был покрыт раствором трикрезилфосфата в ацетоне. Затем выпарительную чашку с содержимым помещают на песочную баню, нагретую до температуры (50±10) °С. Испаряют растворитель (ацетон) до сухого состояния насадки, осторожно встряхивают содержимое.

Перед заполнением колонку промывают ацетоном и продувают сухим воздухом или азотом. Приготовленный сорбент засыпают в колонку через воронку при постукивании по колонке деревянной палочкой или при использовании разрежения в колонке, создаваемого вакуумным насосом.

Концы заполненной колонки закрывают пробками из стеклянной ваты или тефлоновыми стружками. Заполненную колонку устанавливают в термостате хроматографа и, не присоединяя к детектору, продувают ее газом-носителем (азотом) с расходом 30—40 мл/мин при 100 °С в течение 8—10 ч. После этого выход из колонки соединяют с детектором хроматографа и при максимальной чувствительности прибора добиваются стабильной нулевой линии на потенциометре.

Построение градуировочных зависимостей

Концентрации бензина и этилацетата в производственных газовых выбросах определяют методом абсолютной калибровки по градуировочным зависимостям площади пика (S мм^2) от количеств бензина и этилацетата (m мг). Градуировочную зависимость строят в соответствии с МИ 137—77 «Методикой по нормированию метрологических характеристик, градуировке, поверке хроматографических приборов универсального назначения и оценке точности результатов хроматографических измерений». Для построения градуировочной зависимости готовят 6—9 искусственных смесей чистых веществ (бензина, этилацетата) с воздухом с погрешностью не более 1,63 % в предполагаемом диапазоне измерения концентраций.

Приготовление градуировочных смесей производят статическим методом в стеклянных бутылях емкостью 10—20 л. Точный объем бутыли определяют исходя из массы дистиллированной воды, заливаемой в бутыль, и плотности воды при температуре измерений. Для перемешивания смеси в бутыль помещают пластинки из тефлона. Бутыль герметично закрывают пробкой с двумя отводными стеклянными трубками (одна трубка с краном, другая — со стеклянной заглушкой). Затем присоединяют бутыль через отводную трубку с краном к вакуумному насосу и откачивают из нее воздух до давления 40 мм рт. ст.

Чистые вещества (бензин, этилацетат) вводят через вторую отводную трубку в пробке бутыли, путем прокола резины стеклянной заглушки иглой микрошприца (или медицинского шприца). Для приготовления градуировочных газовых смесей бензина (этилацетата) концентрацией до 250 мг/м^3 используют микрошприц для подачи чистых веществ в бутыль, а концентрацией выше 250 мг/м^3 — цельностеклянный медицинский шприц емкостью 1 мл. Под влиянием вакуума поршень шприца медленно втягивается и содержимое шприца поступает в бутыль. Через 1—2 мин иглу микрошприца вытаскивают, снимают на отводной трубке заглушку, и входящий воздух смешивается с имеющимся в бутыли бензином (этилацетатом). Для уменьшения ошибок, связанных с адсорбцией веществ на стенках бутыли, первую приготовленную смесь удаляют, бутыли очищают откачкой или продуванием 5—10-кратного объема чистого воздуха. После этого вновь готовят смесь с заданной концентрацией.

Количество введенного в бутыль бензина и этилацетата (мг) определяется взвешиванием по разности масс пустого микрошприца (медицинского шприца) и с бензином (этилацетатом). Концентрацию бензина (этилацетата) (C мг/м^3) в искусственной смеси вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V} \cdot 1000,$$

где m — навеска бензина или этилацетата, мг; V — объем бутыли, л.

Через 2—3 ч (периодически смесь перемешивается) производится дозирование пробы искусственных смесей определенного объема (не менее 5 раз каждая). Снимают хроматограммы и вычисляют площади пиков бензина и этилацетата (бензин на хроматограмме имеет два пика, поэтому его площадь находится суммированием площадей двух пиков). Затем вычисляется среднее значение площадей из пяти измерений и строится градуировочная зависимость усредненной площади пика вещества (мм^2) от содержания вещества в пробе

искусственной смеси (мг). При смене сорбента или изменении режима градуировочная зависимость строится заново. При постоянных условиях режима на хроматографе проверка градуированной зависимости производится не реже одного раза в месяц, согласно МИ 137—77.

Анализ проб

Пробу анализируемого газа в объеме 1—10 мл вводят в хроматограф шприцем, который предварительно промывают исследуемым воздухом. Герметичность шприца проверяют визуально следующим способом: в шприц набирают воздух, отверстие иглы закрывают прокладкой и на место соединения головки иглы с металлическим наконечником шприца наносят мыльную пену. Если при перемещении поршня образуются мыльные пузыри, то шприц не герметичен и следует плотнее насадить головку иглы на конус шприца.

Тумблер переключений множителей шкалы на приборе устанавливают в положение, обеспечивающее высоту пиков в пределах шкалы самописца. Каждую пробу хроматографируют 3—5 раз. Вычисляют площади пиков бензина и этилацетата умножением высоты на ширину в середине пика с учетом масштаба переключений, за результат принимают среднее арифметическое значение измерений.

5. Обработка результатов измерений. На основе градуировочных зависимостей проводят расчет количества бензина (этилацетата) в газовых выбросах по формуле:

$$C = \frac{m}{V_0} \cdot 10^6,$$

где C — концентрация бензина (этилацетата) в газовых выбросах, мг/м^3; m — количество бензина (этилацетата), соответствующее площади пика (по графику), мг; V_0 — объем газовой пробы при нормальных условиях, мл.

Приведение объема газа к нормальным условиям производится по формуле:

$$V_0 = \frac{273 V_t P}{760\,(273 + t)},$$

где V_t — объем газа, взятый для анализа, мл; P — атмосферное давление, мм рт. ст.; t — температура в месте отбора пробы, °С.

Оценка показателей точности измерения концентраций бензина и этилацетата проведена при числе измерений $n = 5$ и принятой доверительной вероятности 0,95 по ГОСТ 8.207—76, ГОСТ 12.1.016—79 в диапазоне измерений концентрации бензина 50—30 000 мг/м^3, этилацетата 50—15 000 мг/м^3. Данные приведены в таблице.

Оценка показателей точности измерений

Вещество	Доверительные границы случайной погрешности, %	Границы суммы неисключенных систематических погрешностей, %	Относительная суммарная погрешность результата измерений, %
Бензин	2,34	4,5	5,6
Этилацетат	3,83	4,85	6,38

За результат анализа принимается среднее арифметическое значение пяти параллельных измерений. Относительная суммарная погрешность измерений при принятой доверительной вероятности $p=0{,}95$ для бензина $\pm 5{,}6$ %, этилацетата $\pm 6{,}38$ %.

6. Техника безопасности. При отборе проб для определения концентрации бензина (этилацетата) в выбросах в атмосферу должны соблюдаться общие правила безопасности для предприятий и организаций соответствующей отрасли.

В точке контроля параметров выбросов бензина (этилацетата) в атмосферу подготавливается рабочее место, на котором устанавливается и закрепляется оборудование для измерений.

Измерения на свечах, дымовых трубах должны осуществляться в соответствии с требованиями безопасности при работе на высоте, согласно ГОСТ 12.2.003—74.

Участки газоходов, на которых проводятся измерения, должны быть изолированы, если температура стенок выше 45 °С.

Проведение анализа по данной методике выполняется в соответствии с «Основными правилами безопасной работы в химической лаборатории и «Инструкцией по эксплуатации газового хроматографа».

Лица, занятые на отборе и анализе проб газа, должны проходить предварительные и периодические медицинские осмотры, обучение методам работы по отбору проб газа, их анализа, правилам обращения с защитными средствами согласно ГОСТ 2.01.004—79.

60. МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭТИЛАЦЕТАТА И ЭТАНОЛА В ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ ЛЕСОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ [1]

1. Назначение методики. Методика используется для определения концентраций этилацетата в газовых выбросах производства этилацетата.

Диапазон определяемых концентраций этилацетата и этанола $20...1 \cdot 10^6$ мг/м^3.

2. Метод измерений. Метод основан на селективном газохроматографическом определении этилацетата и этанола в газовых выбросах. Количественный расчет проводят методом внутреннего стандарта. Способ отбора проб аспирационный, скорость аспирации 0,5—1,0 л/мин.

Возможно одновременное количественное определение других сопутствующих компонентов, таких, как бутанол, метанол, метилбутилформиаты, этил-, бутил-, пропилацетаты.

Продолжительность анализа пробы газовых выбросов 50—60 мин, число параллельных определений $n=3$.

---

[1] Методика подготовлена ЦНИИЛХ (В. Ф. Корытцева).

Работа проводится химиком-аналитиком или лаборантом, знакомым с основами газохроматографического анализа.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором (порог чувствительности по пропану $1 \cdot 10^{-11}$ г/с);

колонки хроматографические из нержавеющей стали, внутренний диаметр, 3 мм, длина 3 м;

пробоотборная трубка стеклянная, наружный диаметр 6—8 мм, внутренний 4—5 мм, ГОСТ 23392—79Е;

лупа измерительная с десятикратным увеличением, ГОСТ 8309—75;

микрошприц МШ-10 или МШ-10М, ТУ 2.833.106;

водяной градуированный аспиратор емкостью 5 или 3 л;

стеклянные поглотители (см. раздел 58, рис. 58.1) или поглотители Зайцева;

мыльно-пенный измеритель расхода газов;

секундомер, ГОСТ 5072—79Е;

стекловата;

пипетки емкостью 1 и 5 мл, ГОСТ 20292—74;

цилиндры мерные емкостью 25 мл, ГОСТ 1770—74;

колба плоскодонная со шлифом емкостью 300 мл, ГОСТ 1770—74;

колбы плоскодонные с хорошо притертой пробкой емкостью 20—25 мл или пенициллиновые пузырьки с пробками из силиконовой самоуплотняющейся резины, ТУ 38-10554—76;

стаканы 50 или 100 мл, ГОСТ 25336—82;

воронка стеклянная химическая, ГОСТ 25336—82;

водоструйный насос, ГОСТ 25336—82;

трехходовой стеклянный кран, ГОСТ 7995—80Е;

плитка электрическая или колбообогреватель;

шкаф сушильный, обеспечивающий нужное значение температуры с погрешностью ± 5 °С;

баня (водяная) комбинированная лабораторная, ТУ 79 РСФСР 231—77;

колба круглодонная со шлифом, термостойкая, емкостью 250 мл, ГОСТ 1094—74;

насадка для перегонки, ГОСТ 25226—82;

алонж, ГОСТ 25336—82;

холодильник лабораторный, ГОСТ 15336—82;

колба плоскодонная емкостью 300 мл, ГОСТ 1770—74;

газ-носитель: гелий технический, аргон или азот;

водород технический марки А, ГОСТ 3022—70;

этиловый спирт для хроматографии, хч, ТУ 6-09-1710—77;

этиловый эфир уксусной кислоты для хроматографии, хч, ТУ 6-09-667—76;

н-Бутиловый спирт для хроматографии, хч, ТУ 6-09-1708—72;

диметилформамид, хч, ГОСТ 20289—74;

гидроксид калия технический, ГОСТ 9285—78 (или импортный);

хлористый натрий, ч, ГОСТ 4233—77;

бензол технический, ГОСТ 5955—75;

ацетон технический, ГОСТ 2603—79;

спирт этиловый, ГОСТ 18300—72;

хлороформ технический, ГОСТ 20015—74 (или для наркоза);

твердый носитель: хроматон N-AW (ЧССР), прокаленный в муфельной печи при 900 °С в течение 15 ч, зернение 0,20—0,25 мм;

Неподвижная жидкая фаза — диоктилсебацинат (чистый, ТУ-6-09-2585—77) + + себациновая кислота (чистая, ГОСТ 15582—70).

4. Подготовка и проведение анализа.

Подготовка колонок и хроматографа

Для приготовления сорбента носитель — хроматон N-AW — взвешивают и помещают в перегонную колбу, соединенную с водоструйным насосом через трехходовой кран. Необходимое количество неподвижной жидкой фазы — 10 % диоктилсебацината +2,5 % себациновой кислоты (от массы носителя) — взвешивают в стаканчике, заливают 25—30 мл смеси ацетон — хлороформ (1:1) и переносят в ту же перегонную колбу, где находится носитель; стаканчик ополаскивают еще 10 мл смеси. Раствор жидкой фазы должен покрывать весь твердый носитель. Дальнейшее приготовление сорбента, подготовку и заполнение колонок, а также расчет площадей пиков производят в соответствии с ГОСТ 21533—76 «Продукты лесохимические. Газохроматографический метод анализа».

Заполненную сорбентом колонку устанавливают в термостате колонок хроматографа и, не присоединяя к детектору, кондиционируют в потоке газа-носителя при максимальной рабочей температуре 140 °С в течение 10—15 ч. Затем колонку подключают к детектору, устанавливают рабочую температуру колонки 80 °С, температуру испарителя 150—175 °С, записывают стабильную нулевую линию при максимальной чувствительности прибора.

Монтаж, наладку и вывод хроматографа на рабочий режим производят в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

Определение градуировочных коэффициентов

Градуировочные коэффициенты для каждого компонента определяют экспериментально в соответствии с ГОСТ 21533—76 «Продукты лесохимические. Газохроматографический метод анализа». Для этого готовят исходный градуировочный диметилформамидный раствор, содержащий анализируемые компоненты и стандарт (н-бутанол) в соотношении 0,5:1; 1:1; 2:1. Каждый раствор хроматографируют не менее 5 раз и определяют K_i каждого компонента по формуле

$$K_i = \frac{S_{ст} \cdot C_i}{S_i \cdot C_{ст}},$$

где C_i, $C_{ст}$ — концентрации определяемого компонента и вещества-стандарта, мг/л; S_i, $S_{ст}$ — площади пиков определяемого компонента и вещества-стандарта, мм^2.

Подготовка диметилформамида

Диметилформамид, используемый в качестве поглотительной жидкости при анализе газовых выбросов, должен быть хроматографически чистым.

Его чистоту определяют следующим образом: вводят 3—6 мкл диметилформамида в испаритель хроматографа при средней чувствительности прибора. Отсутствие пиков в начале хроматограммы свидетельствует о чистоте диметилформамида. Если в начальном участке хроматограммы есть пики примесей, то диметилформамид очищают: к 100 мл диметилформамида добавляют 5—10 г КОН, помешивают в колбе с притертой пробкой, выдерживают 1—1,5 сут и сливают. Пики в начальном участке хроматограммы исчезают. Если же после обработки КОН небольшие пики остались, то диметилформамид можно перегнать при пониженном давлении; собирают среднюю фракцию.

Отбор проб

Отбор проб проводят с помощью стеклянной пробоотборной трубки, погружая ее до середины газохода. Применение резиновых шлангов должно быть минимальным.

Пробу газовых выбросов с расходом 0,5—1,0 л/мин пропускают с помощью водяного градуированного аспиратора, а если позволяет категория объекта по взрыво- и пожароопасности, то с помощью электроаспиратора в течение 20 мин через три последовательно соединенных поглотителя, заполненных 5 мл диметилформамида каждый. Отбор проб желательно проводить в охлаждаемые смесью льда и соли NaCl (3:1) поглотители.

Для отбора проб используют поглотители Зайцева или поглотители, изображенные на рис. 58.1.

Продолжительность хранения пробы в холодильнике в поглотительных сосудах, закрытых заглушками, или в пробирках — не более 2 сут, в запаянных ампулах 1—1,5 мес.

Анализ проб

После отбора пробы газовых выбросов жидкость из поглотителей количественно сливают вместе, причем поглотительной жидкостью третьего поглотителя ополаскивают 1-й и 2-й поглотители. Измеряют объем, доводят диметилформамидом до 15 мл, отбирают 5 мл в пенициллиновый пузырек, добавляют навеску стандартного вещества, закрывают пробкой из силиконовой резины, тщательно перемешивают. Рассчитывают концентрацию стандартного вещества в пробе.

Для газохроматографического анализа из этого пузырька, прокалывая силиконовую пробку иглой микрошприца, отбирают определенный объем пробы.

Площадь пика каждого компонента (S_i мм^2) вычисляют по формуле

$$S_i = h_i b_i,$$

где h_i — высота пика, мм; b_i — ширина пика, измеренная на половине его высоты, мм.

Условия хроматографического анализа:

длина стальной колонки 3 м, внутренний диаметр 3 мм;

твердый носитель — хроматон N-AW (зернение 0,20—0,25 мм), прокаленный при 900 °С;

неподвижная жидкая фаза: 10 % диоксилсебацината +2,5 % себациновой кислоты;

температура термостата колонок 80 °С;
температура испарителя 150—175 °С;
расход гелия 35 мл/мин;
расход водорода 30—40 мл/мин;
расход воздуха 300—400 мл/мин;
объем вводимой пробы 1—5 мкл.

Анализируя пробы газовых выбросов этилацетатного производства, делают два параллельных определения, затем включают программирование температуры (20—25 °С/мин), повышают температуру до 135—140 °С, и пик растворителя (температура кипения которого 153 °С) быстро элюируется. Затем отключают программу, охлаждают термостат колонок до 80 °С и снова вводят пробы.

5. Обработка результатов измерений. Этилацетат и этанол идентифицируют на хроматограмме по времени удерживания, вычисляют площади пиков.

Концентрацию компонента (C_i мг/м^3) определяют по формуле:

$$C_i = \frac{K_i S_i C_{ст} V_п}{S_{ст} V_0},$$

где S_i, $S_{ст}$ — площади пиков определяемого компонента и вещества-стандарта, мм^2; $C_{ст}$ — концентрация вещества-стандарта в пробе, мг/л; K_i — градуировочный коэффициент; $V_п$ — объем поглотительной жидкости, мл; V_0 — объем исследуемого воздуха при нормальных условиях (0 °С; 101,3 кПа), л.

Приведение объема воздуха к нормальным условиям проводят по формуле:

$$V_0 = \frac{273 w T\ (P \pm \Delta P)}{101{,}3\ (273 + t)},$$

где P — атмосферное давление в момент отбора пробы, кПа; T — время аспирации, мин; w — скорость аспирации, л/мин; t — температура анализируемой пробы, °С; ΔP — избыточное давление (разряжение) в газоходе, кПа.

За температуру анализируемой пробы принимают температуру, измеренную вблизи аспиратора. Для определения давления (разрежения) в газоходе к зонду перед отбором пробы подсоединяют стеклянный U-образный водяной манометр или петлю из прозрачного шланга, заполненного водой, и измеряют разность уровней воды в обоих коленах. Перевод давления из мм водн. ст. в мм рт. ст. осуществляют по соотношению:

$$P_{рт} = P_{вод}/13{,}5.$$

Пример. Проанализирована проба газовых выбросов этилацетатного производства стадии этерификации. Отбор пробы проведен при $t = 12$ °С и $P = 743$ мм рт. ст. (99,1 кПа); $V_0 = 18{,}7$ л; $V_п = 14{,}6$ мл довели до 15 мл диметилформамидом; $C_{ст} = 2666{,}7$ мг/л; $S_{метилформиат} = 10{,}5$ мм^2; $S_{метанол} = 14{,}0$ мм^2; $S_{этанол} = 5{,}6$ мм^2; $S_{этилацетат} = 268{,}0$ мм^2; $S_{ст} = 50{,}7$ мм^2; K_i соответственно 3,3; 2,1; 1,5; 1,2.

$$C_{\text{метилформиат}} = \frac{3{,}3 \cdot 2666{,}7 \cdot 10{,}5 \cdot 15}{50{,}7 \cdot 18{,}7} = 1457{,}9 \text{ мг/м}^3 = 1{,}46 \text{ г/м}^3;$$

$$C_{\text{метанол}} = \frac{2{,}1 \cdot 2666{,}7 \cdot 14{,}0 \cdot 15}{50{,}7 \cdot 18{,}7} = 1237{,}0 \text{ мг/м}^3 = 1{,}24 \text{ г/м}^3;$$

$$C_{\text{этанол}} = \frac{1{,}5 \cdot 2666{,}7 \cdot 5{,}6 \cdot 15}{50{,}7 \cdot 18{,}7} = 362{,}8 \text{ мг/м}^3 = 0{,}36 \text{ г/м}^3;$$

$$C_{\text{этилацетат}} = \frac{1{,}2 \cdot 266{,}7 \cdot 268{,}0 \cdot 15}{50{,}7 \cdot 18{,}7} = 1298{,}2 \text{ мг/м}^3 = 1{,}30 \text{ г/м}^3.$$

Относительная погрешность определения не превышает 25 %. Относительное стандартное отклонение S_r ($n=20$, $p=0{,}95$) в диапазоне концентраций $(0{,}01...4{,}00) \cdot 10^3$ мг/м^3 колеблется от 0,25 до 0,06.

6. Техника безопасности. Транспортировку, установку и эксплуатацию баллонов со сжиженными газами производят в соответствии с инструкцией. Баллон с водородом устанавливают в металлическом шкафу с запором вне рабочей комнаты. Проводка металлическая. Тщательно проверяют герметичность соединительных линий.

Газовый хроматограф должен эксплуатироваться согласно приложенной к прибору инструкции, иметь заземление и исправную электропроводку.

Диметилформамид отбирать пипеткой с помощью груши, под тягой. Избегать вдыхания паров диметилформамида и попадания его на кожу.

61. МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ БУТИЛАЦЕТАТА И БУТАНОЛА В ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ ЛЕСОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ [1]

1. Назначение методики. Методика используется для определения концентрации бутилацетата и бутанола в газовых выбросах производства бутилацетата. Диапазон определяемых концентраций бутилацетата и бутанола $20...1 \cdot 10^6$ мг/м^3.

2. Метод измерения. Метод основан на селективном газохроматографическом определении бутилацетата и бутанола в газовых выбросах. Количественный анализ производят методом внутреннего стандарта. Способ отбора проб — аспирационный, скорость аспирации 0,5—1,0 л/мин.

Возможно одновременное количественное определение таких сопутствующих компонентов, как метанол, метил- и бутилформиаты, этил- и пропилацетаты, бутилпропионат.

---

[1] Методика подготовлена ЦНИИЛХ (В. Ф. Корытцева).

Продолжительность анализа пробы газовых выбросов 50—60 мин, число параллельных определений $n=3$.

Работа проводится химиком-аналитиком или лаборантом, знакомым с основами газохроматографического анализа.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором (порог чувствительности по пропану $1 \cdot 10^{-11}$ г/с);

колонки хроматографические из нержавеющей стали (внутренний диаметр 3 мм, длина 3 м);

лупа измерительная с десятикратным увеличением, ГОСТ 8309—75;

пробоотборная трубка стеклянная, наружный диаметр 6—8 мм, внутренний 4—5 мм, ГОСТ 23 392—79Е;

микрошприц МШ-10 или МШ-10М, ТУ 2.833.106;

водяной градуированный аспиратор емкостью 5 или 3 л;

стеклянные поглотители (см. раздел 58, рис. 58.1) или поглотители Зайцева;

мыльно-пенный измеритель расхода газов;

секундомер, ГОСТ 5072—79Е;

стекловата;

пипетки на 1 и 5 мл, ГОСТ 20282—74;

цилиндры мерные емкостью 25 мл, ГОСТ 1770—74;

колба плоскодонная со шлифом емкостью 300 мл, ГОСТ 1770—74;

колбы плоскодонные с хорошо притертой пробкой емкостью 20—25 мл или пенициллиновые пузырьки с пробками из силиконовой самоуплотняющейся резины, ТУ 38-10554—76;

стаканы емкостью 50 или 100 мл, ГОСТ 25336—82;

воронка стеклянная химическая, ГОСТ 25336—82;

водоструйный насос, ГОСТ 25336—82;

стеклянный трехходовый кран, ГОСТ 7985—80Е;

плитка электрическая или колбонагреватель;

шкаф сушильный, обеспечивающий заданное значение температуры с погрешностью ± 5 °С;

баня (водяная) комбинированная лабораторная, ТУ 79 РСФСР 231—77;

колба круглодонная со шлифом, термостойкая, емкостью 250 мл, ГОСТ 1094—74;

насадка для перегонки, ГОСТ 25336—82;

алонж, ГОСТ 25336—82;

холодильник лабораторный, ГОСТ 25336—82;

колба плоскодонная емкостью 300 мл, ГОСТ 1770—74;

газ-носитель: гелий технический, аргон или азот;

водород технический, марка А, ГОСТ 3022—70;

бутиловый спирт для хроматографии, хч, ТУ 6-09-1708—72;

бутиловый эфир уксусной кислоты для хроматографии, хч, ТУ 6-09-781—76;

нонан для хроматографии, хч, ТУ 6-09-660—76;

диметилформамид, хч, ГОСТ 20289—74;

гидроокись калия техническая, ГОСТ 9285—78 (или импортная);

бензол технический, ГОСТ 5955—75;

ацетон технический, ГОСТ 2603—79;

спирт этиловый, ГОСТ 18300—72;

хлороформ технический, ГОСТ 20015—74 (или для наркоза);

твердый носитель: хроматон N-AW (ЧССР), прокаленный в муфельной печи при 900 °С в течение 15 ч, зернение 0,20—0,25 мм;

неподвижная жидкая фаза: диоктилсебацинат (ч,.ТУ 6-09-2585—77) + себациновая кислота (ч, ГОСТ 15582—70).

4. Подготовка и проведение анализа.

Подготовка колонки и хроматографа

Носитель-хроматон N-AW — взвешивают и помещают в перегонную колбу, соединенную с водоструйным насосом через трехходовой кран. Необходимое количество неподвижной жидкой фазы — 10 % диоктилсебацината + 2,5 % себациновой кислоты (от массы носителя) — взвешивают в стаканчике, заливают 25—30 мл смеси ацетон — хлороформ (1:1) и переносят в ту же перегонную колбу, где находится носитель. Стаканчик ополаскивают еще 10 мл смеси. Раствор жидкой фазы должен покрывать весь твердый носитель. Дальнейшее приготовление сорбента, подготовку и заполнение колонок, а также расчет площадей пиков производят в соответствии с ГОСТ 21533 76 «Продукты лесохимические. Газохроматографический метод анализа».

Заполненную сорбентом колонку устанавливают в термостате колонок хроматографа и, не присоединяя к детектору, кондиционируют в потоке газа-носителя при максимальной рабочей температуре 140 °С. Затем колонку подключают к детектору, устанавливают рабочую температуру колонки 120 °С, температуру испарителя 175 -200 °С, записывают стабильную нулевую линию при максимальной чувствительности прибора.

Монтаж, наладку и вывод хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с прилагаемой к прибору инструкцией.

Определение градуировочных коэффициентов.

Градуировочные коэффициенты для каждого компонента определяют экспериментально в соответствии с ГОСТ 21533—76 «Продукты лесохимические. Газохроматографический метод анализа». Для этого готовят исходный градуировочный диметилформамидный раствор, содержащий анализируемые компоненты и стандарт (нонан) в соотношении 0,5:1, 1:1, 2:1.

Каждый раствор хроматографируют не менее 5 раз и определяют K_i по формуле:

$$K_i = \frac{S_{ст} C_i}{S_i C_{ст}},$$

где C_i, $C_{ст}$ — концентрации определяемого компонента и вещества-стандарта, мг/л; S_i, $S_{ст}$ — площади пиков определяемого компонента и вещества-стандарта, мм^2.

Подготовка диметилформамида

Диметилформамид, используемый в качестве поглотительной жидкости

при анализе газовых выбросов, должен быть хроматографически чистым. Его чистоту определяют следующим образом: вводят 3—6 мкл диметилформамида в испаритель хроматографа при средней чувствительности прибора. Отсутствие пиков в начале хроматограммы свидетельствует о чистоте диметилформамида.

Если же в начальном участке есть пики примесей, то диметилформамид очищают: к 100 мл диметилформамида добавляют 5—10 г КОН, перемешивают в колбе с притертой пробкой, выдерживают 1—1,5 сут и сливают. Пики в начальном участке хроматограммы исчезают. Если же после обработки КОН небольшие пики примесей остались, то диметилформамид можно перегнать при пониженном давлении; собирают среднюю фракцию.

Отбор проб

Отбор проб проводят с помощью стеклянной пробоотборной трубки, погружая ее до середины газохода. Применение резиновых шлангов должно быть минимальным.

Пробу газовых выбросов с расходом 0,5—1,0 л/мин пропускают с помощью водяного градуированного аспиратора, а если позволяет категория объекта по взрыво- и пожароопасности, то с помощью электроаспиратора в течение 20 мин через три последовательно соединенных поглотителя, заполненных 5 мл диметилформамида каждый.

Для отбора проб используют поглотители, изображенные на рис. 58.1, или поглотители Зайцева.

Продолжительность хранения пробы в холодильнике и поглотительных сосудах, закрытых заглушками, или в пробирках - не более 2 сут, в запаянных ампулах 1—1,5 мес.

Анализ проб

После отбора пробы газовых выбросов диметилформамид из поглотителей количественно сливают вместе, причем поглотительной жидкостью третьего поглотителя ополаскивают 1-й и 2-й поглотители. Измеряют объем, доводят его диметилформамидом до 15 мл, отбирают 5 мл в пенициллиновый пузырек, добавляют навеску стандартного вещества (нонана), закрывают пробкой из силиконовой резины, тщательно перемешивают. Рассчитывают концентрацию вещества-стандарта в пробе.

Для газохроматографического анализа из этого пузырька, прокалывая силиконовую пробку иглой микрошприца, отбирают определенный объем пробы.

Площадь пика каждого компонента (S_i, мм^2) вычисляют по формуле:

$$S = h_i b_i,$$

где h_i — высота пика, мм; b_i – ширина пика, измеренная на половине его высоты, мм.

Условия хроматографического анализа:

длина стальной колонки 3 м, внутренний диаметр 3 мм;

твердый инертный носитель — хроматон N-AW (зернение 0,20—0,25 мм), прокаленный при 900 °С;

неподвижная жидкая фаза: 10 % диоктилсебацината +2,5 % себациновой кислоты;

температура термостата колонок 120 °С;

температура испарителя 175—200 °С;

расход гелия 35 мл/мин;

расход водорода 30—40 мл/мин;

расход воздуха 300—400 мл/мин;

объем вводимой пробы 1—5 мкл.

5. Обработка результатов измерений. Бутилацетат и бутанол идентифицируют на хроматограмме по времени удерживания, вычисляют площади пиков.

Концентрацию компонентов (C_i мг/м^3) определяют по формуле;

$$C_i = \frac{K_i S_i C_{ст} V_п}{S_{ст} V_0},$$

где S_i, $S_{ст}$ — площади пиков определяемого компонента и вещества-стандарта, мм^2; $C_{ст}$ — концентрация вещества-стандарта в пробе, мг/л; K_i — градуировочный коэффициент; $V_п$ — объем поглотительной жидкости, мл; V_0 — объем исследуемого воздуха при нормальных условиях (0 °С; 101,3 кПа).

Приведение объема пробы воздуха к нормальным условиям проводят по формуле:

$$V_0 = \frac{273 w T\ (P \pm \Delta P)}{101{,}3\ (273 + t)},$$

где P — атмосферное давление в момент отбора пробы, кПа; T — время аспирации, мин; w — скорость аспирации, л/мин; t — температура анализируемой пробы, °С; ΔP — избыточное давление (разрежение) в газоходе, кПа.

За температуру анализируемой пробы принимают температуру, измеренную вблизи аспиратора. Для определения давления (разрежения) в газоходе к зонду перед отбором пробы подсоединяют стеклянный U-образный водяной манометр или петлю из прозрачного шланга, заполненного водой, и измеряют разность уровней воды в обоих коленах. Перевод давления из мм водн. ст. в мм рт. ст. осуществляют по соотношению $P_{рт} = P_{вод}/13{,}5$.

Пример. Проанализирована проба газовых выбросов бутилацетатного производства стадии этерификации. Отбор пробы проведен при $t = 22$ °С и $P = 737$ мм рт. ст. (98,3 кПа); $V_0 = 9$ л; $V_п = 14{,}6$ мл довели до 15 мл диметилформамидом; $C_{ст} = 136{,}3$ мг/л; площади пиков компонентов (мм^2): $S_{метилформиат} = 12{,}0$; $S_{метанол} = 7{,}5$; $S_{этилацетат} = 32{,}5$; $S_{бутилформиат} = 49{,}5$; $S_{бутанол} = 57{,}0$; $S_{бутилацетат} = 172{,}8$; $S_{ст} = 30{,}0$; градуировочные коэффициенты K_i соответственно 3,3; 2,1; 2,5; 1,9; 2,3; 1,5.

$$C_{метилформиат} = \frac{3{,}3 \cdot 136{,}3 \cdot 12 \cdot 15}{30{,}9} = 284{,}3 \text{ мг/м}^3 = 0{,}28 \text{ г/м}^3;$$

$$C_{метанол} = \frac{2{,}1 \cdot 136{,}3 \cdot 7{,}5 \cdot 15}{30{,}9} = 113{,}0 \text{ мг/м}^3 = 0{,}11 \text{ г/м}^3;$$

$$C_{\text{этилацетат}} = \frac{2{,}5 \cdot 136{,}3 \cdot 32{,}5 \cdot 15}{30{,}9} = 587{,}9 \text{ мг/м}^3 = 0{,}59 \text{ г/м}^3;$$

$$C_{\text{бутилформиат}} = \frac{1{,}9 \cdot 136{,}3 \cdot 49{,}5 \cdot 15}{30{,}9} = 709{,}2 \text{ мг/м}^3 = 0{,}71 \text{ г/м}^3;$$

$$C_{\text{бутанол}} = \frac{2{,}3 \cdot 136{,}3 \cdot 3{,}57 \cdot 15}{30{,}9} = 957{,}4 \text{ мг/м}^3 = 0{,}96 \text{ г/м}^3;$$

$$C_{\text{бутилацетат}} = \frac{1{,}5 \cdot 136{,}3 \cdot 172{,}8 \cdot 15}{30{,}9} = 1910{,}3 \text{ мг/м}^3 = 1{,}91 \text{ г/м}^3.$$

Относительная погрешность определения не превышает 25 %. Относительное стандартное отклонение S_r ($n=20$, $p=0{,}95$) в диапазоне концентраций $(7...3) \cdot 10^5$ мг/м^3 колеблется от 0,25 до 0,05.

6. Техника безопасности. Диметилформамид отбирать пипеткой с помощью груши, под тягой. Избегать его попадания на кожу и вдыхания паров.

Транспортировку, установку и эксплуатацию баллонов со сжиженными газами производят в соответствии с инструкцией. Баллон с водородом устанавливают в металлическом шкафу вне рабочей комнаты. Проводка металлическая. Тщательно проверяют герметичность соединительных линий.

Газовый хроматограф должен эксплуатироваться согласно приложенной к прибору инструкции, иметь заземление и исправную электропроводку.

62. МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ C_1 — C_6 В ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОИЗВОДСТВ [1]

1. Назначение методики. Методика предназначена для определения концентраций низкомолекулярных алифатических монокарбоновых кислот C_1—C_6 в газовых выбросах промышленных производств и в воздухе рабочей зоны производств синтетических жирных кислот.

Верхний предел измерения составляет 2 г/м^3, нижний предел равен 0,5 ПДК кислот в рабочей зоне, а именно (мг/м^3):

муравьиная	0,5
уксусная	2,5
пропионовая	10,0
масляная	5,0
валериановая	2,5
капроновая	2,5

[1] Методика подготовлена Волгодонским филиалом Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института поверхностно-активных веществ (Г. М. Гусев, В. П. Соколов, В. С. Исаева).

Относительная погрешность определения не превышает 25 % при уровне доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерения. Для определения концентраций карбоновых кислот в газовых выбросах используется метод капиллярной распределительной газожидкостной хроматографии с предварительным отбором и концентрированием образца воздуха на адсорбенте, обработанном щелочью. Кислоты анализируются в виде вторбутиловых эфиров. Расчет производится методом внутреннего стандарта.

3. Средства измерений, реактивы, материалы:

хроматограф газовый типа «Биохром-1», оборудованный для работы с капиллярными колонками;

капилляр из нержавеющей стали или стеклянный, длина 40—50 м, внутренний диаметр 0,3—0,4 мм;

устройство для нанесения фазы в капиллярные колонки;

водоструйный насос;

стакан химический емкостью 250 $см^3$, ГОСТ 25336—82;

электроаспиратор, МРТУ 42—862—64;

секундомер, ГОСТ 5072—79Е;

пипетка стеклянная емкостью 2 $см^2$, ГОСТ 20292—74Е;

линейка, цена деления 1 мм, ГОСТ 17435—72;

микроскоп отсчетный типа МПБ-2, ТУ 3—3.824—78, или лупа измерительная, ГОСТ 8309—75;

микрошприц «Газохром-101» или аналогичный емкостью 1 $мм^3$, ТУ 25.05-2152—76;

микрошприц МШ-10 или аналогичный емкостью 10 $мм^3$, ТУ 2.833.106;

газ-носитель гелий, ТУ 51-940—80;

водород, марка А, ГОСТ 3022—80 или электролизный от генератора водорода типа СГС-2;

азот газообразный сжатый, ГОСТ 9293—71, высший сорт;

воздух для питания пневматических приборов и средств автоматизации, ГОСТ 11882—73;

неподвижная фаза: полиэтиленгликоль 20 тысяч (ПЭГ-20 М);

твердый носитель: динохром Н или П, фракция 0,16—0,25 ТУ 6-09-3958—75;

кислота азотная, ГОСТ 4461—67 или ГОСТ 1701—78;

кислота серная, ГОСТ 2184—77;

кислота фтористоводородная, ГОСТ 10484—78;

кислота соляная, хч или чда, ГОСТ 3118—74;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;

хлороформ для хроматографии, ТУ 6-09-4263—76;

ацетон, ГОСТ 2768—79 или ГОСТ 2603—79;

метанол, хч или чда, ГОСТ 6995—77;

аммиак водный, чда, ГОСТ 3760—79;

калия гидроокись, ГОСТ 24363—80;

натрия гидроокись, ГОСТ 4328—77;

ундекан, ТУ 6-09-3375—78;

калий хлористый, ГОСТ 4234—77;

уксусная кислота, ГОСТ 1914—74;

масляная кислота, ч, ТУ 6-09-530—75;

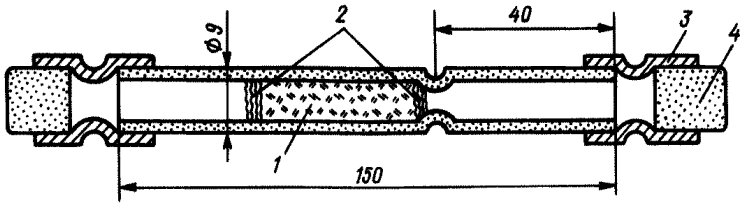


Рис. 62.1. Пробоотборная трубка.

1 — сорбент, *2* — тампоны из стекловолокна, *3* — резиновая трубка, *4* — стеклянный вкладыш.

пропионовая кислота, ТУ 6-01-989—80;

муравьиная кислота, чда, ГОСТ 5848—73;

валериановая кислота, ч, ТУ 6-09-528—75;

капроновая кислота, ч, ТУ 6-09-126—75;

спирт этиловый технический, ГОСТ 17299—78, или спирт этиловый ректифицированный технический, ГОСТ 18399—72.

4. Подготовка и проведение измерений.

Приготовление пробоотборников

В качестве пробоотборника используют стеклянную трубку, размеры и форма которой приведены на рис. 63.1. В качестве сорбента используют динохром Н или П, промытый соляной кислотой и отмытый дистиллированной водой до нейтральной реакции. На сорбент наносят гидроокись натрия в количестве 5 % массы сорбента. Для приготовления 50 г сорбента 2,5 г гидроокиси натрия растворяют в 100—150 $см^3$ этанола. В полученный раствор высыпают сорбент. Этанол выпаривают на масляной бане при непрерывном помешивании. Окончательную сушку производят в термостате при температуре 110—120 °С в течение 3 ч. Тщательно высушенный сорбент навесками по 0,7—0,8 г засыпают в пробоотборные трубки. Для предотвращения высыпания сорбента из трубок и засасывания его в аспиратор используют тампоны из стекловолокна. Стекловолокно предварительно выдерживают в течение 30 мин в концентрированном растворе соляной кислоты, затем промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушат.

Пробоотборники после заполнения сорбентом герметизируют отрезками резиновой трубки длиной 40 мм и внутренним диаметром 4 мм, один из концов которой закрыт стеклянным вкладышем диаметром 6 мм.

Приготовление капиллярной колонки

Новый капилляр из нержавеющей стали промывают растворителями и реагентами в такой последовательности:

1) хлороформ,
2) ацетон,
3) спирт метиловый,
4) вода,
5) азотная кислота (концентрированная),

6) вода,
7) смесь KOH, CH_3OH и H_2O в отношении 1:10:10 (по массе),
8) вода,
9) азотная кислота,
10) вода,
11) гидроокись аммония,
12) вода,
13) спирт метиловый,
14) ацетон,
15) хлороформ.

Все растворители следует предварительно перегнать и профильтровать. Каждый растворитель берут в объеме 60 $см^3$. Растворы пропускают через колонку азотом при давлении 0,3—1,0 МПа с помощью приспособления для нанесения фазы в капиллярную колонку. После промывки колонки сушат в потоке азота в течение 20—30 мин.

Для приготовления раствора неподвижной фазы в 10 $см^3$ метанола растворяют при слабом нагревании 85 мг ПЭГ-20 М и 17 мг хлорида калия. С помощью устройства для нанесения фазы подготовленный капилляр заполняют раствором фазы, после чего один из концов капилляра заклепывают.

Фазу наносят высокотемпературным статическим способом. С этой целью приспосабливают термостат хроматографа «Цвет-4» или аналогичный таким образом, чтобы можно было заполненную колонку медленно вводить открытым концом внутрь термостата через испаритель. Для этого необходимо изготовить устройство для намотки колонки в термостате. Температуру термостата поддерживают 200 °С, а испарителя 400 °С. Скорость движения капилляра через испаритель должна составлять 10—15 мм/с. Через 30 мин после того как весь капилляр будет перемотан внутрь термостата, заклепанный конец отрезают и присоединяют капилляр к току азота или гелия при давлении 0,1 МПа.

Продувку колонки производят в течение 30 мин. Охлаждают термостат и готовую колонку устанавливают в термостате хроматографа, приспособленного для работы с капиллярными колонками. При давлении гелия на входе колонки 0,06—0,07 МПа линейная скорость газа-носителя должна быть 15—20 см/с. Если фактическая скорость будет выше при указанном давлении, то путем частичного поджимания конца капилляра, присоединяемого к детектору, добиваются нужной скорости. Линейную скорость газа-носителя (v см/с) определяют по времени выхода пентана при температуре колонки 150 °С по формуле:

$$v = \frac{L}{\tau}, \qquad (1)$$

где L — длина колонки, см; τ — время выхода пентана, с.

Скорость газа-носителя из делителя потока должна составлять 10 $см^3$/мин. Коэффициент разделения вторбутилпропионата и вторбутилбутирата должен быть не менее 8 при температуре колонки и термостата 80 °С.

Коэффициент разделения α вычисляют по формуле:

$$\alpha = \frac{l_2 - l_1}{b_1 + b_2}, \qquad (2)$$

где l_1 и l_2 — расстояния на хроматограмме от момента ввода пробы до выхода

вторбутилпропионата и вторбутилбутирата соответственно, мм; b_1 и b_2 — ширина пиков на половине их высоты, мм.

Пики эфиров должны быть симметричными. Если значение коэффициента разделения меньше 8 или форма пика несимметричная («хвост»), необходимо вымыть фазу из колонки и процесс приготовления колонки повторить.

Приготовление стеклянной капиллярной колонки

Стеклянный капилляр промывают в такой последовательности (давление 0,5 МПа): 1) 1 %-ным раствором HF в воде (10 $см^3$), 2) водой (5 $см^3$), 3) метиловым спиртом (5 $см^3$).

Раствор плавиковой кислоты помещают в полиэтиленовый стаканчик и с помощью устройства для нанесения фазы пропускают через колонку. Подсоединение колонки осуществляют фторопластовым или полиэтиленовым капилляром. После прохождения последнего растворителя колонку продувают азотом или гелием 20—30 мин, затем заполняют раствором неподвижной фазы, как указано выше. Один конец капилляра запаивают и растворитель выпаривают высокотемпературным статическим методом. Для этой цели разработано специальное устройство УИФ-1. Условия нанесения фазы и методические особенности проверки колонки такие же, как и для колонки из нержавеющей стали.

Отбор проб

Отбор проб производится электроаспиратором в три параллельных пробоотборника. Время и скорость отбора зависят от ориентировочной суммарной концентрации кислот в выбросах (см. таблицу).

Концентрация, $мг/м^3$	Расход при отборе проб, $дм^3/мин$	Время отбора, мин
До 50	5	30
50—200	4	25
200—600	3	10
600—2000	2	5

После отбора проб пробоотборники герметизируются.

В качестве внутреннего стандарта используют ундекан, предварительно растворенный во вторбутаноле концентрацией 1 $г/дм^3$. Для этого в мерной колбе емкостью 500 $см^3$ взвешивают 0,5 г ундекана и доводят до метки вторбутанолом.

Для этерификации отобранных на сорбент кислот содержимое пробоотборной трубки аккуратно переносят в пенициллиновый пузырек, который герметизируют с помощью устройства, конструкция которого приведена на рис. 63.2, 63.3.

Пипеткой добавляют 1,5 $см^3$ вторбутанола с введенным в него внутренним стандартом и две капли концентрированной серной кислоты для разложения солей кислот, нейтрализации щелочи и катализирования процесса этерифика-

ции. Флаконы немедленно плотно закрывают и выдерживают в кипящей водяной бане 50 мин. После охлаждения смесь хроматографируют.

Условия хроматографического анализа:

линейная скорость газа-носителя 20—30 см/с

объем пробы 1—2 мм^3

температура испарителя 300 °С

температура детектора 300 °С

начальная температура термостата 70 °С

расход газа-носителя из делителя потока 10—15 см^3/мин

С началом выхода пика вторбутанола включается программирование температуры со скоростью 6 °С/мин до 200 °С. Другие режимы работы устанавливают согласно инструкции к хроматографу.

Определение градуировочных коэффициентов

Для определения градуировочных коэффициентов готовят две искусственные смеси кислот C_1—C_6 с разными концентрациями компонентов. В чистые флаконы последовательно вносят: 0,7—0,8 г сорбента с нанесенной щелочью; 1,5 см^3 вторбутанола с внутренним стандартом; 3—5 мг смеси кислот; 2 капли серной кислоты.

Смесь кислот вводят калиброванным шприцем емкостью 10 мм^3. После этого флакон герметизируют и проводят этерификацию. Каждую смесь хроматографируют по 3 раза. Типичная хроматограмма приведена на рис. 63.4.

Градуировочные коэффициенты рассчитывают по формуле:

$$K_i = \frac{C_{i,\text{см}} m_{\text{см}} S_{\text{ст}}}{C_{\text{ст}} V_6 S_i}, \qquad (3)$$

где $C_{i\,\text{см}}$ — концентрация i-й кислоты в искусственной смеси, мг/см^3; $C_{\text{ст}}$ — концентрация ундекана во вторбутаноле, мг/см^3; $m_{\text{см}}$ — масса смеси кислот, взятых для этерификации, мг; V_6 — объем вторбутанола, взятого для этерификации, см^3; $S_{\text{ст}}$ — площадь хроматографического пика стандарта; S_i — площадь хроматографического пика i-й кислоты.

Площадь хроматографических пиков вычисляют как произведение вы-

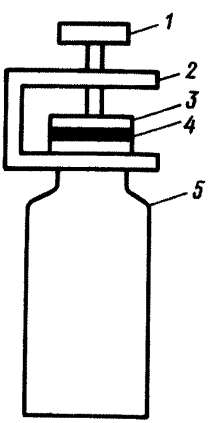


Рис. 62.2. Микрореактор для этерификации.

1 — прижимной винт, *2* — струбцинка, *3* — пробка, *4* — прокладка из силиконовой резины, *5* — пенициллиновый пузырек.

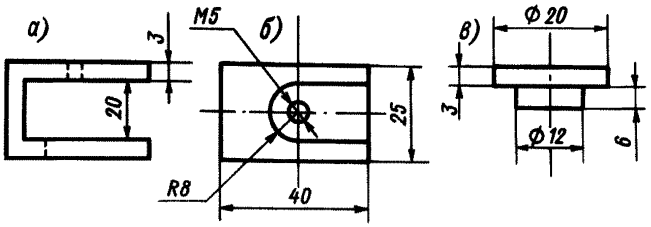


Рис. 62. 3. Струбцинка из нержавеющей стали.
а — вид сбоку, *б* — вид снизу, *в* пробка.

соты пика на ширину (на половине его высоты). Градуировочные коэффициенты вычисляют как средние значения для трех искусственных смесей. Ориентировочные значения градуировочных коэффициентов следующие:

Кислота	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
Градуировочный коэффициент, К	0,87	0,99	0,97	1,04	0,96	1,10

Ежедневно перед проведением серии анализов производят контрольную проверку градуировочных коэффициентов по одной искусственной смеси.

5. Обработка результатов измерений. Массу *i*-й кислоты (m_i мг) в образце рассчитывают по формуле:

$$m_i = K_i C_{ст} V_б \frac{S_i}{S_{ст}}. \qquad (4)$$

Обозначения те же, что в формуле (3). Каждый образец хроматографируют два раза и вычисляют среднее значение. Допускаемое расхождение между

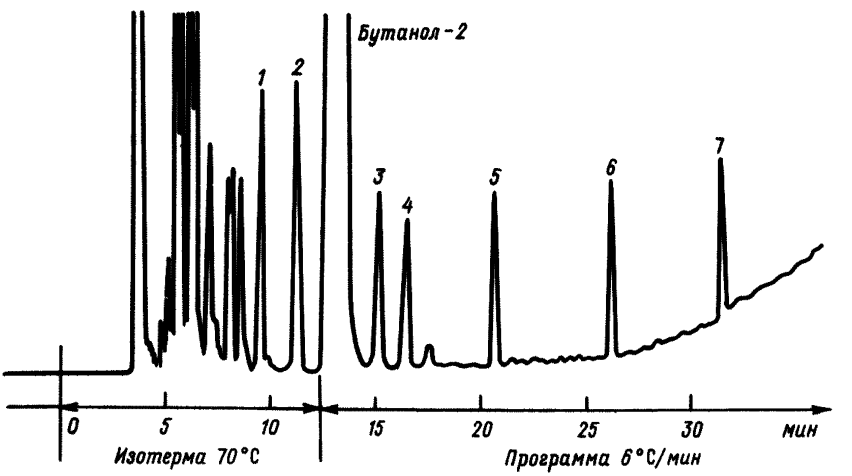


Рис. 62.4. Хроматограмма искусственной смеси втормбутиловых эфиров кислот $C_1 - C_6$.
Вторбутиловые эфиры кислот: *1* — муравьиной, *2* — уксусной, *3* — пропионовой, *5* — масляной, *6* — валериановой, *7* — капроновой; *4* — ундекан.

результатами анализа параллельно отобранных образцов не должно превышать 25 % при уровне доверительной вероятности 0,95.

Определение концентрации i-й кислоты в воздухе (C_i мг/м^3) проводят по формуле:

$$C_i = \frac{m_i\,(273+t)\,760}{273PV_i} \cdot 1000, \qquad (5)$$

где V_i — объем отобранного воздуха, дм^3; P — атмосферное давление во время отбора пробы, мм. рт. ст.; t — температура воздуха во время отбора пробы, °С.

6. Техника безопасности. Требования техники безопасности соответствуют ГОСТ 1.26—77 и «Основным правилам безопасности в химических лабораториях».

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 3

1. Методика измерения скорости и объема газов в газоходе 4
2. Методика определения концентрации диоксида серы иодометрическим методом 12
3. Методика определения концентрации диоксида серы титриметрическим методом с использованием торона I в качестве индикатора 17
4. Методика определения концентрации диоксида серы фотоколориметрическим методом с тетрахлормеркуратом натрия и парарозанилином 21
5. Методика раздельного иодоалкалиметрического определения концентрации сероводорода и диоксида серы при совместном присутствии 29
6. Методика определения концентрации оксидов азота фотоколориметрическим методом с использованием реактива Грисса — Илосвая 33
7. Методика определения концентрации сероуглерода фотометрическим методом по диэтилдитиокарбамату меди 37
8. Методика определения концентрации сероуглерода иодометрическим методом 41
9. Методика определения концентрации оксида углерода волюмометрическим методом с использованием прибора ГХЛ-1 43
10. Методика определения концентрации оксида углерода и метана методом реакционной газовой хроматографии 49
11. Методика определения концентрации оксида углерода методом газовой хроматографии с использованием прибора «Газохром-3101» 54
12. Методика определения концентрации оксида углерода с использованием приборов ГХ-4 и ГХ СО-5 57
13. Методика определения концентрации сероводорода фотоколориметрическим методом по реакции образования метиленового голубого 58
14. Методика определения концентрации сероводорода иодометрическим методом 63
15. Методика определения концентрации меркаптанов методом потенциометрического аргентометрического титрования 66
16. Методика определения концентрации триоксида серы и серной кислоты турбидиметрическим методом 75
17. Методика определения концентрации аммиака фотоколориметрическим методом с реактивом Несслера при отборе проб в пипетки . . . 83
18. Методика определения концентрации аммиака фотоколориметрическим методом с реактивом Несслера 86

19. Методика определения концентрации аммиака методом обратного титрования 92
20. Методика определения концентрации хлора фотоколориметрическим методом по иодокрахмальной реакции 94
21. Методика определения концентрации брома полярографическим методом 96
22. Методика определения концентрации хлористого водорода турбидиметрическим методом 99
23. Методика определения концентрации бромистого метила методом газожидкостной хроматографии 102
24. Методика определения суммарной концентрации углеводородов методом газожидкостной хроматографии 107
25. Методика определения концентрации газообразных соединений фтора потенциометрическим методом 111
26. Методика определения концентрации фтористого водорода фотометрическим методом в выбросах алюминиевых заводов 119
27. Методика определения концентрации твердых фторидов фотометрическим методом в выбросах алюминиевых заводов 127
28. Методика определения концентрации суммы твердых фторидов потенциометрическим методом 133
29. Методика определения концентрации пыли в технологических газах 138
30. Методика определения концентрации соединений хрома фотоколориметрическим методом с дифенилкарбазидом при массовой доле в пыли 0,03—2 % 150
31. Методика определения концентрации окиси хрома титриметрическим методом при массовой доле в пыли 3—25 % 153
32. Методика определения концентрации хрома атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,04—20 % 155
33. Методика определения концентрации двуокиси кремния фотометрическим методом при массовой доле в пыли 0,5—10 % 157
34. Методика определения концентрации марганца титриметрическим методом при массовой доле в пыли 2—10 % 159
35. Методика определения концентрации марганца фотометрическим методом при массовой доле в пыли 0,02—2 % 161
36. Методика определения концентрации марганца атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,1—55 % 163
37. Методика определения концентрации никеля фотометрическим методом при массовой доле в пыли 0,05—0,4 % 165
38. Методика определения концентрации никеля атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,05—0,3 % 168

39. Методика определения концентрации цинка комплексонометрическим методом при массовой доле в пыли 0,5—4 % 170
40. Методика определения концентрации цинка атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,1—2,0 % 173
41. Методика определения концентрации алюминия фотометрическим методом при массовой доле в пыли 0,5—1,5 % 175
42. Методика определения концентрации алюминия атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,4—3,3 % 177
43. Методика определения концентрации железа комплексонометрическим методом при массовой доле в пыли 1—30 % 179
44. Методика определения концентрации железа атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,3—55 % 182
45. Методика определения концентрации свинца атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,02—0,5 % 184
46. Методика определения концентрации меди атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,1—4 % 186
47. Методика определения концентрации магния атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,1—20 % 188
48. Методика определения концентрации кальция атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 2—14 % 190
49. Методика определения концентрации суммы оксидов азота фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой 192
50. Методика газохроматографического определения концентрации жирных спиртов в газовых выбросах производств товаров бытовой химии 196
51. Методика газохроматографического определения концентраций кетонов (ацетона, метилэтилкетона, метилизобутилкетона) в газовых выбросах предприятий бытовой химии 202
52. Методика газохроматографического определения концентрации индивидуальных полициклических ароматических углеводородов в выбросах предприятий черной металлургии 206
53. Методика газохроматографического анализа ароматических углеводородов в промышленных выбросах при длительном хранении проб 212
54. Методика газохроматографического определения концентраций меркаптанов и других дурнопахнущих веществ в промышленных выбросах предприятий целлюлозно-бумажной промышленности 215
55. Методика газохроматографического определения концентрации акриловой и метакриловой кислот в газовых выбросах химической промышленности 223
56. Методика газохроматографического определения концентрации нитрила акриловой кислоты в газовых выбросах производства каучуков и резины 230

269

57. Методика газохроматографического определения концентрации фенола в промышленных газовых выбросах 234

58. Методика газохроматографического определения концентрации скипидара в газовых выбросах лесохимических производств 239

59. Методика газохроматографического определения концентрации бензина и этилацетата в промышленных выбросах 244

60. Методика газохроматографического определения концентрации этилацетата и этанола в газовых выбросах лесохимических производств 249

61. Методика газохроматографического определения концентрации бутилацетата и бутанола в газовых выбросах лесохимических производств 254

62. Методика газохроматографического определения концентрации органических кислот $C_1 - C_6$ в газовых выбросах промышленных производств 260

Нормативно-производственное издание
**Сборник методик
по определению концентраций загрязняющих
веществ в промышленных выбросах**

Редактор Л. И. Верес. Технический редактор М. И. Брайнина. Корректор И. Б. Михайлова

Н/К. Сдано в набор 20.02.87. Подписано в печать 13.10.87. М-20593. Формат $60\times90^{1}/_{16}$. Бумага офсетная № 1. Литературная гарнитура. Печать офсетная. Печ. л. 17. Кр.-отт. 17. Уч.-изд. л. 18,78. Тираж 23 000 экз. Заказ 299. Индекс МОЛ-205. Заказ 473. Цена 1 р. 70 к. Заказное. Гидрометеоиздат, 199226. Ленинград, ул. Беринга, 38.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

Отпечатано с диапозитивов в Ленинградской типографии № 6 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 193144, г. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

gost.e-ecolog.ru