Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны

gost.e-ecolog.ru

Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны



МОСКВА «ХИМИЯ» 1991

ББК 20.1
Р85
УДК 543.27 (031)

Рецензент: канд. техн. наук В.А.Симонов

Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Справ. изд./С.И.Муравьева, М.И.Буковский, Е.К.Прохорова и др. – М.: Химия, 1991. 368 с.
ISBN 5–7245–0141–4

Описаны методы отбора проб и воздухозаборная аппаратура, способы извлечения, разделения и идентификации химических веществ. Даны краткие технические характеристики отечественных аспирационных устройств, поглотительных сосудов. Изложены статические и динамические методы приготовления смесей вредных веществ с воздухом. Приведены современные инструментальные методы анализа. Даны краткие характеристики отечественных и зарубежных индикаторных трубок. Рассмотрены автоматические газоанализаторы.

Книга предназначена для химиков лабораторий промышленных предприятий, научно-исследовательских институтов и других организаций, занимающихся разработкой методов контроля состояния воздушной среды производственных помещений.

Р $\frac{1502020000-045}{050(01)-91}$ 45–91 ББК 20.1

Справочное издание

Муравьева Софья Ивановна, Буковский Михаил Иванович,
Прохорова Евгения Константиновна, Бабина Мария Дмитриевна,
Колесник Михаил Иосифович

РУКОВОДСТВО ПО КОНТРОЛЮ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ
В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Редактор В.Л.Абрамова
Художник Е.В.Бекетов
Художественный редактор К.К.Федоров
Технический редактор Л.Н.Богданова
Корректор Л.В.Лазуткина

ИБ № 2484

Сдано в набор 9.08.90 г. Подписано в печать 23.07.91 г. Формат 60 x 88 1/16.
Бум. офсетная № 2. Гарнитура Литературная. Печать офсетная.
Усл.печ.л. 22,54. Усл.кр.-отт. 22,54. Уч.-изд.л. 26,68.
Тираж 19200 экз. Заказ 1241 Цена 3 р.

Ордена "Знак Почета" издательство "Химия".
107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2

Диапозитивы изготовлены в МП "Измайлово"
105856 ГСП, Москва Е-37, гор. им. Баумана.

Отпечатано с готовых пленок Московской тип. № 11
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

ISBN 5-7245-0141-4

© С. И. Муравьева, М. И Буковский,
Е. К. Прохорова, М. Д. Бабина,
М. И. Колесник, 1991

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 6

Введение 8

Глава 1. **Отбор проб воздуха** 9

1.1. Отбор проб в жидкие среды 15
1.2. Отбор проб на твердые сорбенты 17
1.3. Хемосорбция 30
1.4. Отбор проб в охлаждаемые ловушки 31
1.5. Отбор проб в сосуды ограниченной вместимости 32
1.6. Отбор проб на фильтры 32
1.7. Индивидуальная активная дозиметрия 36
1.8. Индивидуальная пассивная дозиметрия 43
1.8.1. Аналитические методы контроля, применяемые при пассивном отборе проб воздуха 52
1.8.2. Влияние окружающей среды на адсорбцию веществ в пассивном дозиметре 53
1.8.3. Установление скорости поглощения вещества пассивными дозиметрами 55
1.9. Расчет концентрации веществ 58

Глава 2. **Аппаратура для отбора проб воздуха** 62

2.1. Побудители расхода 63
2.2. Расходомеры 65
2.3. Аспирационные устройства 67

Глава 3. **Извлечение, концентрирование и идентификация веществ** . . 75

3.1. Извлечение и концентрирование веществ 75
3.2. Идентификация веществ 87

Глава 4. **Методы приготовления смесей вредных веществ с воздухом** . . 92

4.1. Статические методы 94
4.2. Динамические методы 96
4.3. Установки, используемые в практике контроля воздуха . . . 99
4.4. Приготовление смесей аэрозолей с воздухом 104

Глава 5. **Физико-химические методы анализа** 106

5.1. Газовая хроматография 106
5.1.1. Хроматограмма и ее параметры 107
5.1.2. Хроматографические колонки и коэффициент разделения 109
5.1.3. Выбор неподвижной фазы и условий разделения . . 110
5.1.4. Твердые носители для газожидкостной хроматографии и адсорбенты для газоадсорбционной хроматографии 113
5.1.5. Детекторы 116
5.1.6. Качественный анализ 118
5.1.7. Количественный анализ 118
5.1.8. Хроматографы 119
5.1.9. Дозаторы для ввода проб в хроматограф 124
5.1.10. Приготовление сорбентов 125
5.2. Тонкослойная хроматография 126
5.2.1. Адсорбционная хроматография 127

5.2.2. Распределительная хроматография 128
5.2.3. Сорбенты для ТСХ 139
5.2.4. Пластинки для ТСХ 133
5.2.5. Процесс разделения веществ на пластинке 135
5.2.6. Обнаружение веществ на хроматограмме 136
5.2.7. Количественный анализ 138
5.2.8. Оборудование для ТСХ 139
5.3. Жидкостная хроматография 139
5.4. Ионная хроматография 149
5.5. Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия 153
5.6. Фотометрия 157
5.7. Спектроскопические методы 171
5.7.1. Атомно-эмиссионная спектрометрия 172
5.7.2. Атомно-абсорбционная спектрометрия 175
5.7.3. Атомно-флуоресцентная спектрометрия 178
5.7.4. Оптико-акустическая спектрометрия 180
5.8. Вольтамперометрия 184
5.9. Ионометрия 188

Глава 6. **Метрологическое обеспечение контроля воздуха** 193

Глава 7. **Измерение концентрации вредных веществ индикаторными трубками** 202

7.1. Основные принципы работы индикаторных трубок 203
7.2. Подготовка и проведение измерений индикаторными трубками 208
7.3. Воздухозаборные устройства для индикаторных трубок . . 209
7.3.1. Аспиратор сильфонный АМ-5 211
7.3.2. Воздухозаборное устройство газоанализатора УГ-2 . . 215
7.3.3. Ручной поршневой насос Китагавы 220
7.4. Газоопределители химические ГХ-М 221
7.5. Газоанализатор универсальный переносной УГ-2 227
7.5.1. Комплекты индикаторных средств 231
7.5.2. Подготовка и проведение анализа воздушной среды газоанализатором УГ-2 237
7.6. Зарубежные средства индикации 242
7.7. Индикаторные трубки длительного действия для определения среднесменных концентраций вредных веществ в воздухе . . 251

Глава 8. **Автоматический анализ воздушной среды производственных помещений** 254

8.1. Общие сведения 254
8.2. Автоматические сигнализаторы довзрывоопасных концентраций 255
8.3. Газоанализаторы вредных веществ в воздухе 263
8.4. Магнитные и термомагнитные газоанализаторы кислорода . . 277
8.5. Общие требования к выбору мест отбора проб воздуха и к установке датчиков автоматических анализаторов контроля воздушной среды 279
8.6. Зарубежные средства автоматического контроля воздушной среды 287

Глава 9. **Универсальная система химического анализа воздуха рабочей зоны** 296

Глава 10. **Комплектные лаборатории, выпускаемые отечественной промышленностью** 310

Приложения 314

1. Эмпирические коэффициенты для расчета давления пара индивидуальных веществ в зависимости от температуры и летучести веществ при 20°С 314
2. Коэффициенты *K* для приведения объема воздуха к стандартным условиям 320
3. Перечень Методических указаний (МУ) по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны, утвержденных МЗ СССР и опубликованных в сборниках 321
4. Перевод объемной концентрации (1:1000 000, 1 ppm) в массовую (мг/л) для газов и паров 339
5. Перечень веществ, контролируемых термохимическими и искровыми сигнализаторами 345
6. Перечень веществ, контролируемых сигнализатором СТХ-7 345
7. Перечень веществ, контролируемых сигнализатором СДК-3 345
8. Методика определения количества и мест установки первичных преобразователей информации (датчиков) о составе воздушной среды помещений в системах взрывопредупреждения 348

Библиографический список 354

ПРЕДИСЛОВИЕ

Рост и интенсификация всех отраслей промышленности приводит к значительному загрязнению химическими веществами среды обитания человека, увеличению контакта с ними в процессе производства и в быту. В связи с этим особую значимость приобретает контроль объектов окружающей среды и в первую очередь производственного воздуха. В решении этой проблемы важную роль играет прежде всего знание вида и концентрации присутствующих в воздухе загрязнителей, обнаружение и учет которых осуществляется методами химического анализа.

За последние годы промышленно-санитарная химия значительно продвинулась вперед в области качественного и количественного анализа производственного воздуха. Для обнаружения химических загрязнителей в воздухе и других средах стали широко применять современные физико-химические методы анализа: газовую, тонкослойную и жидкостную хроматографию, атомно-абсорбционную и ультрафиолетовую спектрофотометрию, ионометрию, хромато-масс-спектрометрию. Это позволило санитарно-промышленной химии сделать значительный скачок в области анализа микропримесей химических загрязнителей. Благодаря использованию современных приборов и аппаратуры, выпускаемых отечественной промышленностью, стало возможно проводить анализ сложных многокомпонентных смесей неизвестного состава и устанавливать количественное содержание каждого компонента в отдельности. Накопился огромный методический материал в области санитарно-химического анализа, который необходимо обобщить и опубликовать.

С момента выхода в свет фундаментального руководства по промышленно-санитарной химии «Методы определения вредных веществ в воздухе» под редакцией О.Д. Хализовой прошло уже более 20 лет. За эти годы вышли в свет книги «Химический анализ воздуха промышленных предприятий», авторы Е.А. Перегуд и Е.В. Гернет, «Химический анализ воздуха», автор Е.А. Перегуд. В эти руководства включены методики определения отдельных химических веществ в воздухе, преимущественно колориметрические и фотометрические, первые из которых в настоящее время не рекомендуются для использования. Заслуживает внимания книга В. Лейта «Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте», изданная в 1980 г.

В 1982 г. вышло новое руководство — «Санитарно-химический контроль на промышленных предприятиях» под ред. С.И. Муравьевой. В книге изложены общие и частные вопросы по промышленно-санитарной химии. В настоящее время эта книга является

настольным руководством для научных и практических работников.

В 1988 г. издан «Справочник по контролю вредных веществ в воздухе», авторы С.И. Муравьева, Н.И. Казнина, Е.К. Прохорова. В нем в краткой форме представлены основные аспекты санитарного контроля воздуха и в аннотированной форме изложены методики определения неорганических и органических соединений в воздухе рабочей зоны и в атмосфере. В этом же году издана книга Симонова и др. «Анализ воздушной среды при переработке полимерных материалов».

Подготавливаемое к изданию руководство по контролю вредных веществ в воздухе будет состоять из трех томов. В 1-м томе настоящего руководства подробно освещены основные проблемы отбора проб воздуха, способы извлечения, разделения и идентификации компонентов проб, концентрирование, а также количественное определение и метрологическое обеспечение. Наряду с этим описаны новые способы отбора проб воздуха — индивидуальная активная и пассивная дозиметрия. Широко представлены современные инструментальные методы анализа применительно к промышленно-санитарной химии: газовая и жидкостная хроматография, масс-спектрометрия для разделения сложных газовых смесей неизвестного состава, вольтамперометрия, УФ- и видимая спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектрофотометрия, ионометрия и др. Большое внимание уделено описанию экспрессных методов с применением индикаторных трубок отечественного и зарубежного производства, а также газоанализаторам, позволяющим непосредственно на рабочем месте устанавливать уровни загрязнения воздуха токсическими веществами.

Настоящее руководство будет полезно для специалистов, работающих в области промышленно-санитарного анализа в научно-исследовательских институтах, на санитарно-эпидемиологических станциях, а также в заводских лабораториях.

Предисловие, введение, гл. 1, 3, 5 (разд. 5.1 — 5.3, 5.5, 5.6), приложения 1—5 написаны С.И. Муравьевой и М.Д. Бабиной; гл. 2, 4, 5 (разд. 5.4, 5.7 — 5.9), гл. 6, 9 написаны Е.К. Прохоровой; гл. 7, 8, приложения 6—16 написаны М.И. Буковским и М.И. Колесником; гл. 10 написана М.Д. Бабиной. В составлении библиографического списка участвовали все авторы.

ВВЕДЕНИЕ

В нашей стране большое внимание уделяется вопросам оздоровления условий труда. Еще в 30-е годы был введен предупредительный санитарный надзор за внедрением в промышленность новых химических веществ. Новые химические вещества внедряются в производство после глубокого изучения их токсических свойств. В законодательном порядке устанавливаются предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны и ориентировочно безопасные уровни, что способствует оздоровлению условий труда на производстве.

Решение этих важных задач, а также глубокие исследования биологического действия химических соединений на человека и животных невозможны без наличия системы контроля, главной составной частью которого является анализ вредных веществ в производственной атмосфере. Для проведения таких исследований необходимы надежные физико-химические методы количественного определения химических веществ, отвечающие гигиеническим требованиям.

Для адекватной оценки воздушной среды с учетом конкретных производственных факторов (температуры и влажности воздуха, наличия сопутствующих примесей и других) применяют методы, которые должны отвечать установленным требованиям. До недавнего времени указанные требования не были регламентированы. В большинстве случаев в методах контроля вообще отсутствовали сведения о точности и мешающем влиянии сопутствующих примесей. Не была также регламентирована длительность отбора проб в воздухе в случае измерения концентраций вредных веществ при установлении их соответствия предельно допустимым уровням. Отсутствие указанных сведений крайне затрудняло объективную оценку и выбор наиболее надежных методов, а также не позволяло достаточно обоснованно судить о правильности измерения.

Совместными усилиями химиков, гигиенистов и токсикологов проведена регламентация основных требований к методам контроля по чувствительности (нижнего предела определяемых содержаний), точности и селективности, времени отбора проб воздуха.

Разработанные требования к методам определения химических веществ в воздухе рабочей зоны [1, 2] должны обеспечивать избирательное определение вредного вещества в воздухе на уровне 1/2 ПДК в присутствии сопутствующих примесей с суммарной погрешностью, не превышающей $\pm 25\%$ [1, 2]. При выборе методов количественного определения вредных веществ необходимо пользоваться Методическими указаниями по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны, утвержденными МЗ СССР, которые выходят в свет отдельными сборниками. Методические указания утверждены более чем для 1300 химических веществ.

Глава 1

ОТБОР ПРОБ ВОЗДУХА

Существенным этапом санитарно-химических исследований воздушной среды является отбор пробы воздуха для определения содержания микропримесей токсичных соединений. Результаты самого точного и тщательно выполненного анализа теряют смысл в случае неправильной подготовки к отбору пробы и неверного его выполнения. Поэтому при разработке методов контроля этому этапу уделяют большое внимание.

Пробы воздуха следует отбирать на местах постоянного и временного пребывания работающих, при характерных производственных условиях с учетом особенностей технологического процесса (непрерывный, периодический), температурного режима, количества выделяющихся химических веществ; физико-химических свойств контролируемых веществ, их агрегатного состояния в воздухе, летучести, давления паров и возможности их превращения (окисление, гидролиз, деструкция и др.); температуры и влажности окружающей среды; класса опасности и биологического действия химического соединения.

При наличии в воздухе нескольких химических веществ или сложных многокомпонентных смесей неизвестного состава необходимо предварительно провести идентификацию смесей и определить приоритетные — наиболее опасные и характерные компоненты, на которые следует ориентироваться при оценке состояния воздушной среды.

Контроль за соблюдением максимально-разовой (м.р.) ПДК и ОБУВ проводят при непрерывном или последовательном отборе в течение 15 мин в любой точке рабочей зоны при условии достижения предела обнаружения определяемого вещества. Если предел обнаружения метода анализа дает возможность в течение 15 мин отобрать не одну, а несколько проб воздуха, то нужно определить среднее значение из результатов отобранных проб за указанный период времени. Если данным методом невозможно обнаружить вещество на уровне 0,5 ПДК м.р. за 15 мин, допускается увеличение продолжительности отбора проб до 30 мин.

Если стадия технологического процесса настолько коротка, что нельзя отобрать в одну пробу необходимое для анализа количество вещества, то отбор проб в эту же концентрационную трубку (фильтр) или поглотительный прибор необходимо продолжить при повторении операции.

При санитарно-гигиенических исследованиях производственной атмосферы с длительными стадиями технологического процесса отбор проб необходимо проводить с учетом начала, сере-

дины и конца процесса, а также с учетом продолжительности выделения наибольшего количества токсичных веществ.

Для получения достоверных результатов при санитарно-химических исследованиях воздушной среды в любой точке на каждой стадии технологического процесса или отдельной операции должно быть последовательно отобрано не менее пяти проб воздуха.

Вычисляют среднее арифметическое значение (концентрация $\bar{C}$, мг/м^3) и доверительный интервал (ε, %):

$$\bar{C} = (C_1+C_2+C_3+C_4+C_5)/5,$$

$$\varepsilon = (C_{макс}-C_{мин}) \cdot 60/\bar{C},$$

где $C_1,...,C_5$ — концентрация в отдельных пробах; $C_{макс}$ — максимальная концентрация в отобранных пробах; $C_{мин}$ — минимальная концентрация в отобранных пробах.

Если полученное значение доверительного интервала равно или меньше 40%, то значение средней арифметической считается достоверным. Если вычисленный доверительный интервал превышает 40%, должны быть отобраны дополнительные пробы, число которых n определяют по формуле:

$$n = [5{,}8(C_{макс}-C_{мин})/\bar{C}] - 5.$$

Выбор мест отбора проб воздуха. В новых или ранее неизученных в гигиеническом плане производствах, воздушная среда на которых может загрязняться токсическими веществами, санитарный контроль следует проводить преимущественно на всех рабочих местах с постоянным и временным пребыванием работающих.

На основе данных по исследованию загрязненности воздуха рабочей зоны в комплексе с данными по оценке технологического процесса, оборудования, вентиляционных устройств определяют наиболее неблагоприятные в санитарно-гигиеническом отношении рабочие места, на которых в дальнейшем отбирают пробы воздуха.

Санитарный контроль загрязнений воздушной среды осуществляют выборочно на отдельных рабочих местах, стадиях или операциях, если на обследуемом участке, характеризующемся постоянством технологического процесса, достаточно идентичное оборудование или одинаковые рабочие места, на которых выполняют одни и те же операции. При этом отбор проб следует проводить на рабочих местах, расположенных в центре и по периферии помещения или на открытой площадке с оборудованием. При выборе точек отбора проб основное внимание следует уделять рабочим местам по основным профессиям.

Пробы отбирают с учетом технологических операций, при которых возможно наибольшее выделение в воздух рабочей зоны вредных веществ, например: у аппаратуры и агрегатов в

период наиболее активных химических и термических процессов (электрохимических, пиролитических и др.); на участках загрузки и выгрузки веществ, затаривания продукции; на участках транспортировки, размола и сушки сыпучих, пылящих материалов; в местах наиболее вероятных источников выделения при перекачке жидкостей и газов (насосные, компрессорные) и др.; в местах отбора технологических проб, необходимых для анализа; на участках, плохо вентилируемых, необходимо проводить санитарно-химический анализ воздуха рабочей зоны на основных местах пребывания работающих в период проведения планового ремонта технологического, санитарно-технического и другого оборудования, если эти операции могут сопровождаться выделением вредных веществ, в период реконструкции, если при этом часть оборудования продолжает эксплуатироваться.

Периодичность отбора проб воздуха для каждого вещества в каждой точке устанавливают в зависимости от характера технологического процесса (непрерывного, периодического), класса опасности и характера биологического действия производственной среды, уровня загрязнения, времени пребывания обслуживающего персонала на рабочем месте.

При возможном поступлении в воздух рабочей зоны производственных помещений вредных веществ с остронаправленным механизмом действия пробы следует отбирать с применением систем автоматических приборов. При отсутствии приборов непрерывного контроля как временная мера допускается при согласовании с органами санитарного надзора периодический отбор проб воздуха для определения вещества с остронаправленным механизмом действия. Для остальных веществ периодичность контроля следует устанавливать в зависимости от класса опасности вредного вещества: для веществ I класса опасности — не реже одного раза в 10 дней; для веществ II класса — не реже одного раза в месяц; для веществ III и IV классов — не реже одного раза в квартал.

В зависимости от конкретных условий производства периодичность контроля может быть изменена по согласованию с санитарно-эпидемиологической службой.

Измерение среднесменных концентраций предусмотрено для веществ, которые имеют соответствующий норматив — ПДК с.с. Для характеристики уровня среднесменных концентраций, воздействующих на рабочих одной профессиональной группы, необходимо провести обследование не менее 5 человеко-смен. Среднесменную концентрацию в зоне дыхания работающих измеряют приборами индивидуального контроля при непрерывном или последовательном отборе проб воздуха в течение всей смены или не менее 75% ее продолжительности.

Продолжительность отбора одной пробы и число проб за смену зависят от методики и концентрации токсического вещества

в воздухе. В некоторых случаях среднесменную концентрацию $C_{сс}$ (мг/м^3) вычисляют по результатам разовых измерений на отдельных местах пребывания рабочих с учетом хронометражных данных и рассчитывают по формуле:

$$C_{сс} = (C_1t_1 + C_2t_2 + ... + C_nt_n)/(t_1 + t_2 + ... + t_n),$$

где C_1, C_2,...,C_n — среднеарифметические значения разовых измерений концентраций вредных веществ на отдельных стадиях технологического процесса, мг/м^3; t_1,t_2,...,t_n — продолжительность отдельных стадий технологического процесса, мин.

Среднеарифметическое значение из результатов разовых измерений следует вычислять с учетом нулевых значений измерений.

В настоящее время для измерения среднесменных концентраций химических веществ разработано новое устройство — пассивный дозиметр.

Выбор способа отбора обычно определяется природой анализируемых веществ, наличием сопутствующих примесей и другими факторами. Для обоснованного выбора способа отбора проб необходимо иметь четкое представление о возможных формах нахождения токсических примесей в воздухе. Микропримеси вредных веществ в воздухе могут находиться в виде газов (аммиак, дивинил, озон и др.), в виде паров — преимущественно вещества, представляющие собой жидкость с температурой кипения до 230—250°С (ароматические хлорированные и алифатические углеводороды, низшие ациклические спирты, кислоты и др.), а также некоторые твердые вещества, обладающие высокой летучестью (иод, нафталин, фенол). Иногда вещества могут находиться в воздухе одновременно в виде паров и аэрозолей. Это преимущественно жидкости с высокой температурой кипения (дибутилфталат, диметилтерефталат, капролактам и др.). Попадая в воздух, их пары конденсируются с образованием аэрозоля конденсации.

Аэрозоли конденсации образуются также при некоторых химических реакциях, приводящих к появлению новых жидких или твердых фаз. Например, при взаимодействии триоксида серы (серного ангидрида) с влагой образуется туман серной кислоты; тетрахлорид титана с влагой воздуха образует дым диоксида титана; аммиак и хлороводород образуют дым хлорида аммония. Конденсационное происхождение имеют также аэрозоли, образующиеся при сварочных работах и других высокотемпературных процессах, сопровождающихся расплавлением и испарением металлов. Например, свинец, поступающий в воздушную среду в виде паров при нагреве свинца и его сплавов до температуры выше 400°С, в воздухе рабочей зоны находится в виде аэрозоля конденсации.

Наряду с аэрозолями конденсации в различных производственных процессах (например, при механическом измельчении твердых веществ и распылении жидкостей) образуются аэрозоли дезынтеграции с более грубой дисперсностью. Причем при

значительной летучести дисперсной фазы аэрозоля возможно одновременное присутствие аэрозоля и паров (пульверизационная окраска изделий).

Правильное установление агрегатного состояния вредного вещества в воздухе способствует правильному выбору фильтров и сорбентов и уменьшению погрешности определения, связанной с пробоотбором. Для предварительной оценки агрегатного состояния примесей в воздухе необходимо располагать сведениями об их летучести — максимальной концентрации паров, выраженной в единицах массы на объем воздуха при данной температуре (см. Приложение 1).

Летучесть L (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$L = 16PM/(273+t), \qquad (1.1)$$

где P — давление насыщенного пара при данной температуре, мм рт. ст.; M — молекулярная масса вещества; t — температура, °С.

В справочной литературе не всегда имеются данные о давлении паров, поэтому предложена формула расчета ориентировочного давления насыщенных паров при различных температурах [3]:

$$\lg P = 2{,}763 - 0{,}019t_{кип} + 0{,}024t. \qquad (1.2)$$

Формула выражает корреляционную связь между температурой кипения вещества $t_{кип}$, давлением насыщенного пара P, мм рт. ст. при t °С и температурой внешней среды t°С.

Таким образом, зная температуру кипения вещества, можно рассчитать давление насыщенного пара при различных температурах и затем летучесть вещества с погрешностью до ±30—40%.

При отсутствии данных о давлении насыщенных паров исследуемого вещества летучесть последнего можно также ориентировочно установить методом химического анализа. Для этого в газометр вместимостью 5—20 л помещают избыток вещества и, периодически отбирая пробы аспирационным или вакуумным способом, определяют концентрацию продукта в воздухе при заданной температуре рекомендуемым методом.

При классификации вредных веществ по их агрегатным состояниям в воздухе необходимо учитывать помимо летучести их санитарные нормы (ПДК), например ртуть ($t_{кип}$357°С) по сравнению с бутилацетатом ($t_{кип}$ 126°С) можно считать малолетучей жидкостью; летучести этих веществ при 20°С соответственно равны 15 и 20 000 мг/м^3. Однако в связи с большой разницей в ПДК (0,01 и 200 мг/м^3 соответственно) максимальное содержание в воздухе малолетучей ртути при 20°С может превышать санитарную норму в 1500 раз, а содержание паров бутилового спирта только в 250 раз. Поэтому агрегатное состояние рекомендуется оценивать по отношению летучести вещества при 20°С (мг/м^3) к его ПДК — L_{20}/ПДК [4,5]. Если относительная летучесть вещества (например, серной кислоты, дино-

нилфталата) при 20°С ниже ПДК (в 10 и более раз), то наличием паров можно пренебречь. В этом случае определяют лишь содержание в воздухе аэрозоля. При значительном превышении ПДК (в 50 и более раз) определяют только пары (например, этилмеркурхлорид, нафталин и др.).

К парам и аэрозолям следует относить вещества, летучесть которых при 20°С составляет от 10 до 50 ПДК ($50 > L/\text{ПДК} > 10$). По данным зарубежных исследователей, при отношении равновесной концентрации пара соединения при 25°С к ПДК от 0,05 до 50 следует учитывать наличие паров и аэрозольных частиц. При отношении меньше 0,05 следует учитывать лишь наличие паров вещества.

При проведении санитарно-химических исследований на производстве пробы воздуха отбирают преимущественно аспирационным способом путем пропускания исследуемого воздуха через поглотительную систему (жидкая поглотительная среда, твердые сорбенты или фильтрующие материалы). Минимальная концентрация вещества, поддающаяся четкому и надежному определению, зависит от количества отбираемого воздуха. Аспирация излишних объемов воздуха приводит к неоправданным потерям рабочего времени, при недостаточном объеме воздуха снижается точность анализа, а иногда вообще оказывается невозможным проведение количественных определений.

В сборниках Методических указаний по измерению концентраций вредных веществ в воздухе указаны объемы воздуха, необходимые для определения 1/2 ПДК. Однако при проектировании вентиляционных систем производственных помещений и особенно при выполнении работ по наладке вентиляционных установок имеется необходимость в определении значительно меньших концентраций вредных веществ. В то же время в некоторых случаях (например, при контроле промышленных выбросов) вредные вещества могут находиться в концентрациях, значительно превышающих предельно допустимые. Тогда следует брать меньшие пробы воздуха.

Оптимальный объем воздуха V, необходимый для определения токсической примеси с заданной точностью, можно рассчитать по следующей формуле:

$$V = aV_0/V_п KC, \qquad (1.3)$$

где a — нижний предел обнаружения в анализируемом объеме пробы, мкг; V_0 — общий объем пробы, мл; $V_п$ — объем пробы, взятой для анализа, мл; C — предельно допустимая концентрация, мг/м^3; K — коэффициент, соответствующий долям ПДК (1/4, 1/2, 1 ПДК и т.д.).

Объемы воздуха, необходимые для анализа, пересчитывают по мере усовершенствования методов анализа, а также при изменении ПДК.

Аспирационный способ отбора проб применяют в основном при гигиенической оценке длительных стадий технологического

процесса. Время отбора для определения максимальных разовых концентраций ограничивается 15 мин [2]. Однако в настоящее время все большее внимание придают среднесменным концентрациям, позволяющим определить поглощенную дозу вредного вещества. Среднесменные пробы берут индивидуальными пробоотборниками с сорбционными трубками, закрепленными на воротнике спецодежды работающего. Результаты анализа при этом могут быть получены непосредственно на месте при использовании линейно-колористических методов с помощью индикаторных трубок или в лаборатории после извлечения поглощенных примесей из сорбента.

При кратковременных технологических процессах, если позволяет чувствительность методов анализа, используют быстрые способы отбора проб (в газовые пипетки, шприцы). При недостаточной чувствительности метода и кратковременных операциях прибегают к концентрированию веществ из воздуха с помощью поглотительной системы. При этом в некоторых случаях (при отборе на фильтр) допускается повышение скорости пробоотбора. Пробу можно отбирать в одну и ту же поглотительную систему при повторении операции.

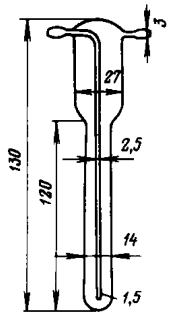
Многообразие вредных веществ и агрегатных состояний в воздухе обусловливает использование различных поглотительных систем, обеспечивающих эффективное поглощение микропримесей.

1.1. ОТБОР ПРОБ В ЖИДКИЕ СРЕДЫ

Отбор парогазовых веществ в жидкие поглотительные среды — наиболее распространенный способ. Анализируемые вещества растворяются или вступают в химическое взаимодействие с поглотительной средой (хемосорбция), которая обеспечивает полноту поглощения за счет образования нелетучих соединений. При этом упрощается подготовка пробы к анализу, который обычно проводят в жидкой фазе. Кроме того, правильный выбор соответствующего растворителя дает возможность провести раздельное определение веществ в процессе отбора проб.

Отбор проб в растворы осуществляют аспирацией исследуемого воздуха через поглотительный сосуд (абсорбер) с каким-либо растворителем (органические растворители, кислоты, спирты, вода и др.). Скорость пропускания воздуха может меняться в широких пределах — от 0,1 до 100 л/мин.

Полнота поглощения зависит от многих факторов, в том числе от конструкции поглотительных сосудов. На рис. 1.1—1.4 представлены абсорберы, широко используемые в практике санитарного контроля. Наибольшее распространение получили абсорберы со стеклянными пористыми пластинками, поглотительные сосуды Рыхтера, Зайцева. Теоретические основы абсорбции газов описаны в монографии [6].



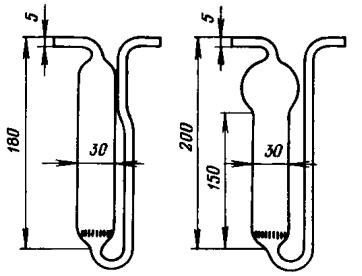


Рис. 1.1. Поглотительный сосуд Зайцева

Рис. 1.2. Поглотительные сосуды с пористой пластинкой

Для физической абсорбции важно, чтобы поверхность соприкосновения фаз была наибольшей. В поглотителях с пористой пластинкой этот эффект достигается за счет уменьшения пузырьков воздуха при прохождении его через пористый фильтр, вследствие чего увеличивается контакт воздуха с раствором, а скорость аспирации воздуха может быть повышена до 3 л/мин.

Увеличение поверхности контакта может быть достигнуто также в результате увеличения длины пути прохождения пузырьков воздуха через раствор. Так, в поглотительных сосудах Зайцева высота столба растворителя составляет около 10 см. Однако предельная скорость просасывания воздуха через такой поглотитель не превышает 0,5—0,6 л/мин.

При отборе проб в поглотительные сосуды Рыхтера (пяти моделей), в которых используют эффект эжекции, скорость аспирации воздуха может достигать 100 л/мин.

Более эффективным является поглощение, основанное на химических реакциях исследуемых веществ с поглотительной жидкостью. Например, для поглощения аммиака и аминов применяют разбавленную серную кислоту, для поглощения фенола — раствор щелочи (гидрокарбонат натрия).

Для проверки эффективности работы поглотительного сосуда к нему присоединяют последовательно еще один или два поглотителя. Пробу воздуха с известным содержанием вредного вещества пропускают через все абсорберы и затем поглотительные растворы из каждого сосуда анализируют.

«Проскок» K (в %) вычисляют по формуле:

$$K=A_2/(A_1+A_2)\cdot 100, \qquad (1.4)$$

где A_2 — масса вещества во втором абсорбере, мкг; A_1 — масса вещества в первом абсорбере, мкг.

Степень поглощения $Э$ (в %) вычисляют по формуле:

$$Э=100-K. \qquad (1.5)$$

Рис. 1.3. Поглотительные сосуды Рыхтера

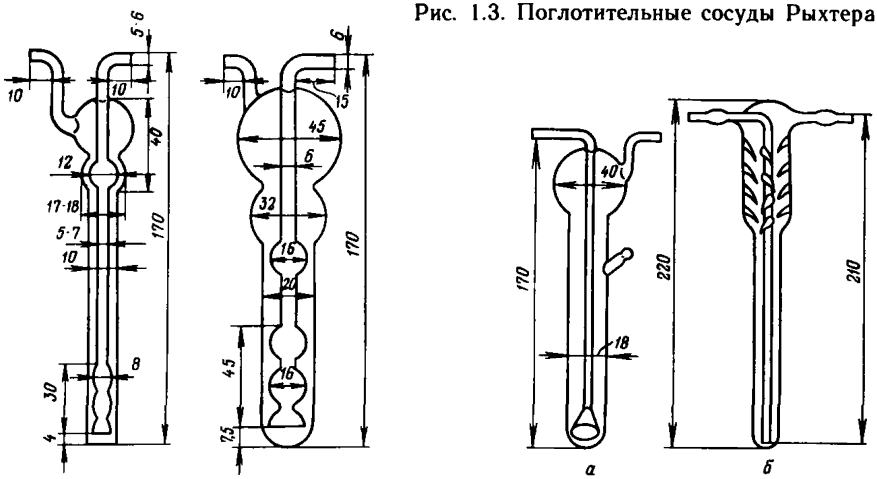


Рис. 1.4. Поглотительные сосуды для зерненых сорбентов «в кипящем слое»: *а* — сосуд Яворовской; *б* — видоизмененный сосуд Зайцева

Если в первом сосуде абсорбировалось около 95% исследуемого вещества, эффективность поглощения можно считать достаточной. В случае неполного поглощения вещества в первом поглотителе необходимо использовать второй поглотитель.

При применении в качестве поглотительной жидкости летучих органических растворителей отбор проб рекомендуется проводить в охлаждаемый абсорбер. В противном случае происходит испарение жидкости, и погрешность количественного анализа заметно возрастает.

1.2. ОТБОР ПРОБ НА ТВЕРДЫЕ СОРБЕНТЫ

Гранулированные сорбенты для отбора паров химических веществ из воздуха начали применять в конце 60-х годов в связи с широким развитием газовой хроматографии.

Способ отбора проб воздуха в жидкости для газохроматографического анализа в большинстве случаев неприемлем, так как не позволяет проводить концентрирование веществ из большого объема воздуха вследствие улетучивания растворителей и связанных с этим потерь анализируемых веществ. Кроме того, жидкие поглотительные среды для одновременного пробоотбора химических веществ с разными функциональными группами не обеспечивают эффективного поглощения для каждой груп ы веществ.

Применение твердых сорбентов дает возможность увеличить скорость пропускания воздуха (по сравнению с пропусканием через жидкость) и за короткое время накопить исследуемое

вещество в количестве, достаточном для его определения. Твердые сорбенты позволяют также осуществлять избирательную сорбцию одних веществ в присутствии других, кроме того, твердые сорбенты удобны как в работе, так и при транспортировке и хранении отобранных проб.

В качестве сорбентов применяют силикагели, молекулярные сита, активный уголь, пористые полимерные сорбенты и другие вещества, т.е. сорбенты с активной поверхностью. Кроме того, используют наполнители хроматографических колонок.

Твердые сорбенты, применяемые для отбора проб воздуха, должны обладать механической прочностью, иметь небольшое сродство к водяным парам (т.е. плохо сорбировать их), легко активироваться, иметь максимальную сорбционную способность по отношению к анализируемым веществам, а при анализе легко десорбировать поглощенное вещество, иметь однородную структуру поверхности. Сорбционно-десорбционные свойства сорбента определяются не только полярностью его поверхности, но и эффективным радиусом пор и их формой. Поры с эффективным радиусом менее 2 нм называют микропорами. Они играют для пробоотбора наиболее существенную роль, а их объем, выраженный в $см^3/г$ сорбента, определяет его сорбционную способность. У сорбентов с очень малой сорбционной способностью общий объем микропор составляет менее 0,1 $см^3/г$, а самые эффективные сорбенты имеют общий объем пор 0,5—0,6 $см^3/г$. Объем промежуточных пор сорбента с радиусом меньше 100 нм и макропор — меньше 200 нм не является значимым для сорбентов, предназначенных для пробоотбора. При очень низких концентрациях паров и газов химических веществ в воздухе рабочей зоны адсорбция осуществляется преимущественно адсорбционными центрами в микропорах.

Для анализа промышленного воздуха применяют три группы твердых адсорбентов, однако ни один из сорбентов не является универсальным. Первая группа представляет собой гидрофильные неорганические материалы типа силикагелей и молекулярных сит. Вторая группа — гидрофобные неорганические материалы — активные угли. К третьей группе относят синтетические макропористые органические материалы с высокой степенью гидрофобности и небольшой удельной поверхностью — это пористые полимеры, например хромосорбы, порапаки и др.

Силикагели. Силикагели ($SiO_2 \cdot xH_2O$) представляют собой гидрофильные сорбенты с высокоразвитой капиллярной структурой геля. Содержание воды в нем около 5% (масс.). Вода является частью структуры геля и связана с атомами кремния в форме активных гидроксильных групп. Адсорбционная способность силикагеля обусловлена наличием на его поверхности силанольных групп Si — OH, способных к образованию водородных связей с молекулами сорбата. На адсорбционные свойства большое

влияние оказывает структура сорбента. Микропористые сорбенты имеют большую удельную поверхность — от 600 до 800 м²/г, макропористые — от 120 до 500 м²/г. Некоторые характеристики стандартных силикагелей приведены ниже:

Эффективный диаметр преобладающих пор, нм	2,5	4	6	10	100	1000
Объем пор, см³/г	0,45	0,65	0,75	1,00	0,65	0,50
Удельная поверхность, м²/г	750	650	500	400	25	2

В табл. 1.1 приведены основные типы силикагелей и их характеристики.

Силикагели предназначены для адсорбции из воздуха паров полярных органических соединений, веществ с гидроксильными группами и других кислородсодержащих соединений. Ненасыщенные соединения обычно сорбируются лучше, чем их насыщенные производные.

В работах Брокманна [7] и Стюарта [8] показана зависимость снижения адсорбционной способности у ряда заместителей (R — алифатический радикал, Ar — ароматический радикал):

Ряд Брокманна	Ряд Брокманна	Ряд Стюарта	Ряд Стюарта
R—COOH	R—$COONH_2$	Ar—OH	—NH—R
R—$CONH_2$	R—NO_2	Ar—OH	—NH—Ar
R—OH	R—OCH_3	NH—COR	—NO_2
R—NH_2	R—H	—NH_2	—Cl

Микропористые силикагели хорошо поглощают водяные пары при очень низкой относительной влажности воздуха. Сорбция

Таблица 1.1. Характеристики силикагелей

Марки и страна-изготовитель	Насыпная плотность, г/см³	Удельная поверхность, м²/г	Зернение, мм	Эффективный диаметр пор, нм
СССР				
Мелкопористые КСМ, АСМ, ШСМ	0,6—0,8	597—900	1,5—3,5	2,3
Крупнопористые ШСК, КСК	0,4—0,6	210—650	10,5—14,0	6,4
ЧСФР				
Среднепористые	0,4	550	0,3—10,0	3,7
Мелкопористые	0,5	950	0,3—10,0	2,0
ГДР				
Kieselgel A	0,7	500	—	2,0
Kieselgel B	0,45	230	—	8,0
Supergel	0,6	600	—	4,0
США				
Silicagel 912	0,7	830	—	2,2
Silicagel 923	0,6	500	—	3,2
Silicagel 70	0,4	340	—	14

Таблица 1.2. Характеристики молекулярных сит

Тип	Размер пор, мм	Насыпная плотность, кг/м³	Плотность, кг/м³	Эффективный диаметр пор, нм
СССР				
CaX	0,6—0,24	0,48—0,75	750—1000	—
NaX	0,6—0,24	0,48—0,75	750—1000	—
США				
3A	1,5	752	1000—1100	0,3
4A	1,5 и 3,0	721	1100	0,4
5A	1,5 и 3,0	—	1150	0,5
10A	—	576	900—1000	0,8
13X	—	576	940	0,9

водяного пара приводит к вытеснению средних и неполярных веществ при пробоотборе, что является главным препятствием при отборе проб на микропористые силикагели.

Способность силикагеля катализировать некоторые реакции (дегидратации, конденсации, полимеризации) ограничивает срок хранения отобранных проб. Однако при низких температурах (—5 ÷ —10°С) сохранность проб значительно увеличивается. При хранении силикагели изменяют свои свойства. Свежеприготовленный силикагель стареет через 1—2 года, при этом частично изменяется и его сорбционная активность.

Молекулярные сита. Молекулярные сита или цеолиты — синтетические сорбенты со строго определенным размером пор в кристаллической решетке. Они состоят из кремний-алюмо-кислородных кубооктаэдров, имеющих формулу $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot H_2O$. Наиболее широкое применение нашли два основных кристаллографических типа А и Х, отличающихся по молярному замещению отдельных компонентов и по кристаллизационному скелету. У типа А молярное соотношение $SiO_2:Al_2O_3(n)$ колеблется в пределах 1,87—2,0, а у типа Х в пределах 2,3—3,3. Скелет молекулярных сит состоит из кубооктаэдров, содержащих 24 тетраэдра. Тетраэдр построен так, что ионы кремния и алюминия находятся в центре, а ионы кислорода на вершинах. Полости молекулярных сит возникают путем соединения кубооктаэдров, образуя пространственный скелет с помощью кислородных связей. Катионы натрия связаны с помощью ионной связи и легко подвергаются ионообмену, в результате чего образуются одновалентные ионы (калий, серебро) или ионы щелочноземельных металлов (кальций). При таком ионообмене алюмо-силикатный скелет сохраняется, однако изменяется диаметр у входа в поры в результате различных радиусов катионов, что приводит к образованию ситового эффекта.

Основные типы сит 4А и 5А, так же как 10Х и 13Х различаются только катионом кристаллической решетки. Поры молекуляр-

ного сита А образованы восьмичленной кольцевой кислородной цепочкой диаметром 0,41—1,45 нм, поры молекулярного сита Х — двенадцатичленным кислородным циклом диаметром 0,74—0,75 нм. В табл. 1.2 приведены характеристики некоторых видов молекулярных сит, изготовляемых в СССР и за рубежом.

Молекулярные сита адсорбируют практически все вещества, молекулы которых меньше или одинаковы с диаметром пор сита. Молекулы с несколько большим диаметром поглощаются частично, и сорбция их протекает значительно медленнее. Все *н*-алканы, начиная с пропана, и все изоалканы от изобутана имеют одинаковые диаметры молекул — от 4,89 до 5,58. Относительная сорбция гомологов парафина зависит от их молекулярной массы. Для воды эта величина равна 2,6,т.е. вода сорбируется в первую очередь.

В табл. 1.3 показана сорбционная способность некоторых видов молекулярных сит в отношении ряда химических соединений. Максимальная рабочая температура молекулярных сит 500—600°С. Термодесорбция веществ, адсорбированных на молекулярных ситах, не должна проводиться при температуре выше 500—600°С. Активацию молекулярных сит (удаление гидратационной воды) осуществляют нагреванием в течение нескольких часов при 350—400°С.

Способ концентрирования веществ из воздуха на молекулярных ситах был использован при определении оксида углерода [10], винилхлорида [11] и др. Широкому применению молекулярных сит для отбора проб воздуха препятствует высокая сорбируемость водяных паров, которые вытесняют сорбированные неполярные соединения.

Таблица 1.3. Сорбционная способность молекулярных сит при 25°С

Тип молекулярных сит	Сорбируемые вещества	Концентрация веществ в сухом воздухе, мг/м³	Масса адсорбированного вещества при наступлении равновесия, мг/г
4А	Сероводород	549	30
	Аммиак	92	35
	Диоксид серы	34 450	215
5А	*н*-Бутанол	7970	216
	Сероводород	549	20
	Аммиак	916	65
	н-Гептан	5390	128
	Оксид углерода	15 060	3
	Диоксид серы	34 450	230
13Х	Аммиак	9160	100
	Бензол	8400	173
	н-Гептан	539	151
	Сероводород	1830	49
	Метанол	1780	175
	н-Ксилол	5710	191

Таблица 1.4. Характеристики некоторых активных углей

Тип адсорбента	Сырье или основа	Удельная поверхность, $м^2/г$	Насыпная плотность, $г/см^3$	Размер зерен, мм
СССР				
АГ-3	Каменный уголь или кокс	800—1000	0,44—0,46	1,5—1,7
АГ-5	Каменный уголь	—	0,44—0,46	1,0—1,5
БАУ	Березовый или буковый уголь	—	0,35	1,0—1,5
КАД	Каменный уголь	—	0,4—0,45	1,0—1,5
ОУ-А (осветляющий А)	Древесный уголь	—	—	0,1
СКГ	Торф	—	0,38—0,45	1,0—3,5
Карбохром 1	Графитированная сажа	—	0,7	0,25—0,5
Карбохром 2	Ацетиленовая сажа	—	0,3—0,35	0,25—0,5
ЧСФР				
Уголь «HS»	Опилки хвойных деревьев	1200—1300	0,40	1,0—1,2
ГДР				
	—	3,0	0,35—0,4	1,0—2,0
США				
Darco G-60	Древесный уголь	750—800	0,35—0,45	$\angle 0,15$
Франция				
CBG	То же	800—850	0,3	$\angle 0,07$
Голландия				
Norit A	Буковый уголь	935	0,36	0,04—0,07

Активный уголь. Угли являются неполярными сорбентами с сильно развитой пористой структурой. Имеют поры различного диаметра: микропоры (1—2 нм), поры переходного диаметра (5—50 нм) и макропоры (>100 нм) [12]. Для адсорбции химических веществ из газовой среды используют угли с максимально развитой поверхностью микропор и малым количеством пор переходного размера.

Угли получают путем карбонизации природных материалов: дерева, косточек, скорлупы, а также синтетических материалов фенолоформальдегидных смол и поливинилиденхлоридов. При карбонизации углеродных материалов образуется продукт с очень низкой сорбционной способностью, удельная поверхность которого составляет несколько квадратных метров на 1 г сорбента. Для повышения сорбционной способности угли активируют водяным паром или диоксидом углерода. В процессе активации поверхность освобождается от дегтя и частично от аморфного углерода, в результате чего сильно увеличивается его пористая поверхность. В табл. 1.4 приведены некоторые физические свойства углей, изготовляемых в СССР и за рубежом.

Активные угли избирательно поглощают углеводороды и их производные, ароматические соединения, слабее — низшие алифатические спирты, карбоновые кислоты, сложные эфиры. Сорбционная способность активных углей снижается в присутствии водяных паров; так, при относительной влажности 80% и выше сорбционная емкость угля по отношению к органическим парам снижается в 1,5—2 раза. При относительной влажности 40% и температуре 20°С сорбционная способность к органическим парам практически не понижается. В табл. 1.5 показана сорбционная активность активного угля «HS» (ЧСФР) по отношению к органическим соединениям.

Вышеуказанные сорбенты (силикагель, уголь, молекулярные сита) эффективно сорбируют вредные вещества из воздуха на 80—100%. Однако преимущество силикагеля по сравнению с углем состоит в том, что термодесорбция с него возможна при более низких температурах, чем с угля. Поэтому при термодесорбции с угля иногда адсорбированные вещества извлекаются в химически измененном виде [14].

Основные принципы сорбции примесей летучих соединений из воздуха на сорбентах изложены в монографии [15].

Полимерные пористые сорбенты. В условиях повышенной влажности применение активного угля и силикагеля для отбора проб становится практически невозможным. В этом случае рекомендуется применять полимерные пористые сорбенты, такие как порапаки, хромосорбы, полисорбы, тенакс и др.

Пористые полимеры представляют собой синтетические сорбенты с регулируемой неоднородной структурой. Возможность управления структурой (объемом и размерами пор, удельной поверхностью пористых полимеров) позволяет получить набор сорбентов с различными свойствами, отвечающими задачам исследования. Полимерные сорбенты характеризуются термической и химической стабильностью, механической прочностью. В зависимости от условий получения различают неполярные и полярные сорбенты. В отличие от неполярных сорбентов полярные содержат активные функциональные группы, избирательно сорбирующие

Таблица 1.5. Эффективность сорбции некоторых органических соединений активным углем [13]

Соединение	Сорбция, %	Соединение	Сорбция, %
Ацетон	80	Метилэтилкетон	70—80
Бензол	90—100	Тетрахлорид углерода	95—100
н-Бутанол	70—100	Толуол	75—100
Диоксан	99	Трихлорэтилен	96—100
Дихлорметан	90—95	Хлороформ	100
Дихлорэтилен	96—98	Этанол	90
м-Ксилол	95		

Таблица 1.6. Характеристики некоторых полимерных сорбентов [16, 17, 18]

Марка сорбента	Удельная поверхность, $м^2/г$	Насыпная плотность, $г/см^3$	Термическая устойчивость, °С	Средний диаметр, нм
США				
Porapak Q	840	0,35	250	7,5
Porapak R	780	0,33	250	7,6
Porapak S	670	0,35	300	7,6
Porapak T	450	0,44	200	9,1
Porapak N	437	0,39	200	—
Chromosorb 101	30—40	0,3	275	350
Chromosorb 102	300—400	0,29	250	8,5
Chromosorb 103	15—25	0,32	275	350
Chromosorb 104	100—200	0,32	250	60—80
Chromosorb 105	600—700	0,34	250	40—60
Par-1	100	0,69	250	20
Par-2	300	0,67	250	9
Tenax GC	20	—	500	140
Fasepak R	300	0,5	250	15
Fasepak Q	400	0,6	250	7,5
СССР				
Полисорб 1	200—250	0,29	250	13
Полисорб 10	300—350	0,23	250	—
ЧСФР				
Synacucoru	520—617	—	250	9,0

полярные молекулы. Перечень пористых полимеров и их характеристики представлены в табл. 1.6.

Неполярные гидрофобные сорбенты изготавливают путем сополимеризации стирола с дивинилбензолом. К ним относятся полисорбы, порапак P, хромосорбы 101, 102, 103, 104, 105, 106. Для получения неполярного сорбента тенакс используют 2,6-дифенилфениленоксид. Основой для получения среднеполярных сорбентов являются сополимеры эфиров акриловой или метакриловой кислот, иногда виниловых гетероциклов. В эту группу сорбентов входят порапаки R, S, T, N, хромосорбы 107 и 108. Повышение полярности возможно за счет введения в полимер более полярных групп, например нитрильной, сульфоксидной и амидной. К полярным сорбентам относят хромосорб 104, получаемый на основе акрилонитрила и дивинилбензола.

Относительное поглощение веществ на пористых сорбентах зависит от физической природы сорбентов [19]. Для гомологических рядов предельных углеводородов, алкенов, ароматических углеводородов, спиртов, кетонов и жирных кислот логарифмы удельных объемов удерживания являются линейными функциями числа углеродных атомов гомологического ряда, общей поляризуемости молекул, точки кипения и молекулярной массы и обратной функцией температуры колонки.

Большим преимуществом пористых полимерных сорбентов и,

в первую очередь, порапаков Q и T является относительно низкая поглощаемость водяных паров [20].

Из перечисленных полимерных сорбентов самую высокую термическую устойчивость имеет тенакс (500°С). В связи с этим он преимущественно рекомендуется для сорбции высококипящих химических соединений с последующей их термодесорбцией.

Непористые сорбенты. Для отбора проб воздуха иногда применяют непористые сорбенты: сульфат меди, сульфат магния, хлорид кальция и др. [5]. Некоторые непористые адсорбенты обладают избирательной сорбцией химических веществ. В табл. 1.7 представлен перечень непористых сорбентов, селективно сорбирующих различные химические вещества.

Сорбционные устройства для отбора веществ на твердые сорбенты. Для отбора химических веществ из воздуха используют различные типы сорбционных устройств (коллекторы). Они различаются материалом, из которого изготовлены, формой и размером. Для изготовления коллекторов следует использовать материалы, которые не сорбируют химические вещества. Так, для отбора высокополярных соединений рекомендуется применять коллекторы из нержавеющей стали, тефлона, полированного алюминия, стекла пирекс. Не рекомендуются для изготовления коллекторов поливинилхлорид, полиуретан и резина.

Форма коллекторов зависит от количества применяемого сорбента и техники последующей десорбции поглощенных веществ из сорбента.

Таблица 1.7. Избирательная сорбция химических веществ некоторыми непористыми адсорбентами

Сорбент	Сорбируемые вещества	Несорбируемые вещества
Ангидрон	Альдегиды, диэтиловый эфир, изопропиловый эфир, акролеин, спирты, кетоны, амины, нитросоединения	Формальдегид
Едкое кали	Фенол, формальдегид	Эпихлоргидрин
Поташ	Вода	Ацетилен, *н*- и изогексаны, изопентаны, бензол, толуол, метилмеркаптан, метилсульфид, диизопропиламин, *трет*-бутиламин
Хлорид кальция	Фенол, диметилбензиламин, гексаметилендиизоцианат, толуилендиизоцианат, диметиланилин	Триэтаноламин, эпихлоргидрин
Сульфат магния	Диметиланилин, ртуть, сероводород	Фенол
Никель и его оксиды	Оксид углерода	—
Каолин	Толуол, бензол, ксилол, сероуглерод, этилен, диоксид серы	—

Одним из основных факторов, определяющих выбор типа коллектора, количества сорбента, а также вида десорбции, является продолжительность отбора проб. Для кратковременных отборов (объем воздуха не более 500 мл) наиболее пригодными являются коллекторы, представляющие собой прямые стеклянные трубки с пористым полимером. При таком отборе рекомендуется применять термодесорбцию поглощенного вещества, так как использование для десорбции растворителя может привести к разбавлению пробы. При кратковременном отборе проб с низкой концентрацией высокополярных веществ (амины, спирты) можно использовать технику отбора пробы с помощью высокоинтенсивного потока воздуха до 15 л/мин на «кипящий» слой силикагеля. Высокая интенсивность потока анализируемого воздуха позволяет в течение короткого времени отобрать достаточное количество вещества для десорбции растворителем.

В случае долговременных отборов проб необходимо применять коллекторы с большим количеством сорбента с высокой адсорбционной способностью. В некоторых случаях сорбент охлаждают жидким азотом для повышения его активности.

Для отбора паров веществ различной химической природы наибольшее распространение получили прямые сорбционные трубки различных размеров, изготовленные из стекла. Самыми простыми являются сорбционные трубки типа представленной на рис. 1.5. Трубка имеет длину 7 см, внешний диаметр 6 мм, внутренний — 4 мм. Трубка содержит 2 секции с активным углем (0,84—0,45 мм), разделенные полиуретановой перегородкой толщиной 2 мм. Первая секция содержит 100 мг активного угля, вторая (контрольная) 50 мг. Аэродинамическое сопротивление трубки не должно превышать 1 мм рт. ст. при скорости потока воздуха 1 л/мин.

Для анализа паров органических растворителей описана также двухсекционная трубка с активным углем длиной 13 см, внутренним диаметром 4 мм. Каждая секция содержит по 180 мг сорбента (0,84—0,45 мм). Секции разделены стеклянной пластинкой (рис. 1.5,Б). При отборе на такие трубки в контрольный

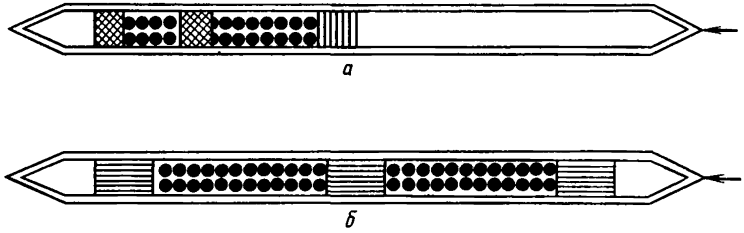


Рис. 1.5. Сорбционные трубки с активным углем для отбора паров органических растворителей из воздуха

слой угля не должно «проскакивать» более 10% анализируемого вещества. Эти трубки рекомендуется применять для долговременных отборов практически всех неполярных и среднеполярных растворителей. Однако эффективность их при длительных отборах сохраняется лишь при низких скоростях потока воздуха. Условия отбора проб для описанных трубок представлены в табл. 1.8.

Таблица 1.8. Условия для отбора неполярных и среднеполярных веществ из воздуха с помощью сорбционных трубок с активным углем [21]

Вещество	Предельная концентрация в воздухе, мг/м³	Максимальная объемная скорость (мл/мин) в зависимости от времени отбора проб (мин)		
		120	240	480
Ацетальдегид	720	50	25	10
Ацетон	4800	10	5	1
Ацетонитрил	140	50	25	25
Акролеин	5	—	—	200
Аллиловый спирт	9,6	200	100	50
н-Пентилацетат	1050	50	25	10
2-Метилбутанол	720	50	25	10
Бензол	62,6	100	100	50
Бензилхлорид	10	—	200	200
Бутадиен	4400	10	5	1
н-Бутилацетат	1900	50	25	10
н-Бутанол	600	100	50	25
Втор-бутанол	900	50	25	10
н-Бутиламин	30	200	100	50
Сероуглерод	120	200	100	50
Тетрахлорметан	130	200	100	50

При необходимости увеличения скорости отбора проб воздуха рекомендуются сорбционные трубки большего размера и с соответственно большим количеством сорбента. Например, через трубки длиной 13—15 см, содержащие 500—600 мг угля [22], скорость потока воздуха может быть увеличена до 2000 мл/мин.

Для отбора паров ацетона из воздуха с повышенной скоростью предназначена сорбционная стеклянная трубка, представленная на рис. 1.6. Она состоит из двух стеклянных трубок длиной 4 см, внутренним диаметром 4 мм, соединенных между собой полиуретановой перегородкой. В каждой трубке находится по 250 мг угля с размером зерен 0,18—0,25 мм, трубка с обоих концов закрыта тампонами из стекловаты. Описаны сорбционные трубки, заполненные силикагелем или другими сорбентами. Они похожи на аналогичные с активным углем и представляют собой прямые трубки различных размеров в зависимости от целей исследования. Так, в работе [23] описана сорбционная трубка с 20 мг силикагеля. Она имеет длину 15 см и диаметр 18 мм. Силикагель предварительно высушивают 2 ч при 110—

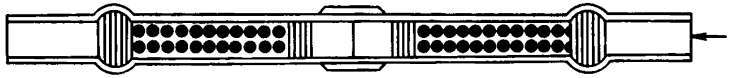


Рис. 1.6. Сорбционная трубка с активным углем для отбора из воздуха паров ацетона

120°С. Такая трубка рекомендуется для отбора из воздуха паров ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилола), ацетатов (этил-, метил-, *n*-бутил- и винилацетата), спиртов (изопропил-, *n*-бутил-), хлорированных углеводородов (трихлорэтана, тетрахлорэтана, перхлорэтилена) и кетонов (метил-, этил-, метилизобутил- и др.). Десорбцию поглощенных веществ проводят диметилсульфоксидом, степень экстракции 90%.

Аналогичная сорбционная трубка с силикагелем длиной 10 см и внутренним диаметром 3 мм, но предназначенная для отбора ароматических аминов, нитробензола и ароматических углеводородов, представлена на рис. 1.7. Трубка состоит из четырех секций, разделенных перегородками из силанизированной стекловаты. В каждой секции находится по 125 мг сорбента [24].

Для отбора паров ароматических аминов описана сорбционная трубка, отличающаяся от предыдущей размерами и количеством сорбента, она имеет внутренний диаметр 8 мм и состоит из трех секций. Первая секция содержит 700 мг силикагеля (0,45—0,15 мм), вторая и третья по 150 мг. Секции разделены перегородками из силанизированной стекловаты. С обоих концов трубки помещены сетки из нержавеющей стали с диаметром отверстия 1,3 мм (рис. 1.8). Для отбора проб с низкой и высокой концентрацией анилина и его производных рекомендуются два вида трубок с силикагелем (рис. 1.9). В первом случае сорбционная трубка имеет диаметр 8 мм с двумя секциями силикагеля (0,25—0,15 мм). Первая (главная) секция содержит 150 мг сорбента, вторая (контрольная) 100 мг. Аэродинамическое сопротивление при потоке 200 мл/мин составляет 85 мм водяного столба, при 100 мл/мин — 25 мм рт. ст.

Для отбора проб с высокой концентрацией анилина рекомендуется стеклянная трубка с расширенной колбовидной частью вместимостью 1,4 $см^3$ с 1000 мг силикагеля (0,42—0,25 мм), вторая секция — со 100 мг сорбента. Секции закреплены стекловатой и разделены трубкой из стекла пирекс размером 12×5 мм.

Описаны сорбционные трубки с полимерными сорбентами, например тенаксом, для отбора винилхлорида [21] и с пора-



Рис. 1.7. Сорбционная трубка с силикагелем для отбора из воздуха анилина, нитробензола и ароматических углеводородов

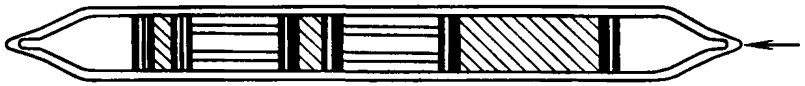


Рис. 1.8. Сорбционная трубка для отбора из воздуха ароматических аминов

паком Q для отбора галотана [25]. Трубка для отбора винилхлорида имеет длину 13,5 см, внутренний диаметр 5 мм. Сорбент в трубке фиксирован с помощью стекловаты. Перед отбором трубку рекомендуется активировать 2 ч в потоке чистого азота при 200°С. Во время отбора трубка охлаждается «сухим льдом». В работах [26, 27] даны описания сорбционных трубок с хромосорбом 101, 102, 104. Они выполнены из стекла пирекс и имеют длину 10,5 см и диаметр 13 мм.

Для отбора химических веществ из воздуха используют также комбинации сорбентов. Так, для отбора пестицидов применяют трубку размером 8 см×4 мм, заполненную порапаком с ПЭГ-400 и порасилом Г (0,15—0,12 мм). Адсорбционный слой состоит из двух секций: основной, содержащей 0,06 г (1 см), и контрольной, содержащей 0,04 г (2/3 см) адсорбента. Секции разделены между собой стеклянной ватой [21]. Описаны сорбционные трубки с двумя слоями адсорбента для одновременного отбора и разделения различных химических веществ [25]. Примером может служить сорбционная трубка для улавливания и раздельного определения диоксида и оксида азота (рис. 1.10). Трубка имеет размеры 15 см × 5 мм и состоит из трех секций. Первая секция заполнена молекулярными ситами 13Х (0,5 мм), на которые нанесен триэтаноламин. Этот слой адсорбирует диоксид азота, оксид азота свободно проходит через него и поступает в промежуточную секцию, заполненную окислительным материалом (№ 190077 фирмы «Дрегер»). В этой секции оксид азота окисляется до диоксида и проходит в следующую секцию, которая по составу и количеству адсорбента идентична с первой.

Для отбора пробы из воздуха на кипящий слой сорбента были созданы специальные стеклянные поглотители. Чаще других применяют поглотители Яворовской и видоизмененный погло-

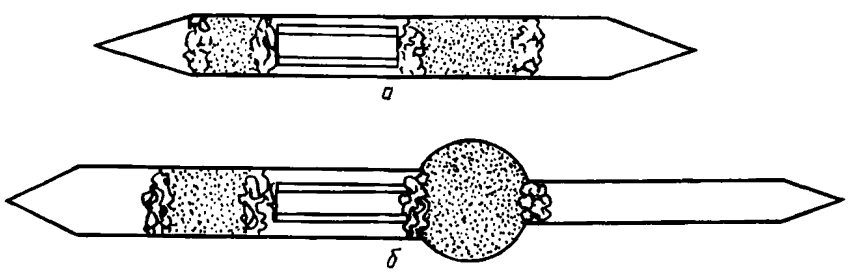


Рис. 1.9. Сорбционные трубки с силикагелем для отбора из воздуха проб с низкой (*а*) и высокой (*б*) концентрацией ароматических аминов

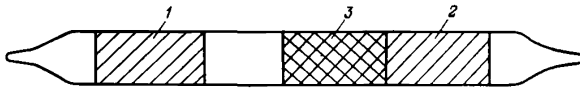


Рис. 1.10. Сорбционная стеклянная трубка с двумя слоями (*1,2*) молекулярных сит, обработанных триэтаноламином и окислительным слоем (*3*) для отбора из воздуха проб, содержащих оксид и диоксид азота

титель Зайцева, представленные на рис. 1.4. Поглотитель Яворовской снабжен боковым отверстием для дозирования сорбента. Поглотитель Зайцева имеет в верхней части шипы, препятствующие уносу зерен сорбента проходящим воздухом.

Установление кипящего слоя происходит при минимальном потоке воздуха 5—7 л/мин, проходящего через поглотитель. Динамическая стабильность кипящего слоя нарушается при повышении скорости потока до 12—15 л/мин. Массу сорбента для этих поглотителей варьируют от 2 г до нескольких десятков граммов. Скорость потока 5—7 л/мин и аэродинамическое сопротивление, составляющее 2,3 Па, практически не зависят от массы сорбента в поглотителе и его зернения. Последнее обстоятельство позволяет применять более мелкие фракции, увеличивающие поверхность соприкосновения твердой и газовой фаз.

В зависимости от предполагаемой концентрации пробы и от вида вредного вещества выбирают количество и тип сорбента.

1.3. ХЕМОСОРБЦИЯ

Хемосорбция — это процесс, сопровождающийся химическим взаимодействием поглощаемого вещества с реагентом, находящимся в поглотительном растворе или нанесенным на твердый сорбент. Химические реагенты наносят на твердый носитель или на сорбент с активной поверхностью (уголь, силикагель). Хемосорбция протекает очень быстро, поэтому адсорбируются незначительные количества загрязняющих веществ. Примером использования для аналитических целей хемосорбентов являются индикаторные трубки.

Одним из вариантов хемосорбентов являются пленочные сорбенты, представляющие собой стеклянный порошок (размером 3—5 мм), обработанный пленкообразующим раствором. Пленочный сорбент помещают в стеклянную трубку длиной 17—20 см, диаметром 7 мм между двумя перфорированными перегородками. При пропускании через трубку воздуха исследуемое вещество взаимодействует с пленкой вязкого сорбирующего раствора и затем элюируется соответствующим раствором. Скорость аспирации воздуха трубками с пленочным сорбентом может достигать 20 л/мин, что позволяет их также использовать при анализе атмосферных загрязнений, содержащихся в крайне малых концентрациях.

Сочетание пленочных сорбентов с селективными цветообразующими реагентами дало возможность разработать высокочувствительные методы определения низших меркаптанов в присутствии сероводорода, фенола — в присутствии формальдегида, анилина, озона, хлороводорода и др. [28].

Трубки с пленочными сорбентами легко изготовить, они пригодны для многократного использования и могут быть применены при пониженных (отрицательных) температурах.

На хемосорбции основан также отбор проб на аэрозольные фильтры АФА, импрегнированные твердым сорбентом с добавлением химических реагентов. Так, для улавливания паров и аэрозоля ртути применяют фильтры АФАС-Р, для улавливания паров иода — фильтры АФАС-И [29, 30]. В первом случае сорбент пропитан раствором иода, во втором — раствором нитрата серебра. Благодаря тонковолокнистой структуре материала и наличию мелкоизмельченных частиц сорбента эти фильтры обеспечивают одновременно эффективное улавливание аэрозолей и паров при небольшом сопротивлении потоку воздуха.

1.4. ОТБОР ПРОБ В ОХЛАЖДАЕМЫЕ ЛОВУШКИ

Этот прием в основном рекомендуется для отбора из воздуха нестабильных и реакционноспособных соединений. Отбор проб сводится к пропусканию исследуемого воздуха со скоростью не более 1 л/мин через охлаждаемую ловушку с большой поверхностью, например через стальные или стеклянные трубки, заполненные инертным материалом (стекловата, стеклянные шарики и др.), которые служат для увеличения охлаждающей поверхности. В качестве хладоагентов используют смеси лед — вода (0°С), лед — хлорид натрия (—16°С), твердая углекислота — ацетон (—80°С), а также жидкий воздух (—147°С), жидкий азот (—185°С), жидкий кислород (—183°С). Отобранные пробы доставляют в лабораторию охлажденными в сосуде

Таблица 1.9. Условия криогенного концентрирования из воздуха некоторых химических соединений [13]

Сорбент	Вещества	Температура концентрирования
Активные угли	Легколетучие углеводороды и хлоропроизводные	—120°С
Молекулярные сита	Оксид углерода	—185°С
Карбопак В	N-Нитрозосоединения	—78°С
Силохром С 80	Сероводород	—78°С
Порапак Q	Синильная кислота (из выхлопных газов)	—78°С
Хромосорб с силиконом	Органические соединения свинца	—183°С
Стекловолокно	Диоксид хлора	—80°С

Дьюара до той же температуры, при которой проводили отбор, и далее исследуют хроматографическим или другим методом.

Поскольку при вымораживании примесей из больших объемов воздуха в ловушке одновременно конденсируются и пары воды, перед ловушкой необходимо помещать осушитель (карбонат калия, фосфорный ангидрид, цеолиты). Осушитель подбирают таким образом, чтобы он задерживал влагу из воздуха и не задерживал исследуемое вещество.

Некоторые примеры вымораживания (криогенного концентрирования) токсических примесей из воздуха приведены в табл. 1.9.

1.5. ОТБОР ПРОБ В СОСУДЫ ОГРАНИЧЕННОЙ ВМЕСТИМОСТИ

Этот метод рекомендуется для отбора проб воздуха с высоким содержанием летучих веществ, а также при использовании метода газовой хроматографии, обладающего высокой чувствительностью определения, и поэтому не требующего больших объемов воздуха.

Для этой цели чаще всего используют стеклянные сосуды (газовые пипетки, шприцы, бутыли) объемом от 0,1 до 2 л. Заполнение газовых пипеток исследуемым воздухом в основном проводят обменным способом, т.е. продуванием через нее 5—10-кратного объема воздуха, или вакуумным способом. В последнем случае пипетку или бутыль предварительно вакуумируют с соблюдением мер предосторожности. При отборе проб в шприцы их также предварительно промывают исследуемым воздухом.

При хранении проб в стеклянных сосудах даже непродолжительное время необходимо учитывать возможность сорбции веществ на стенках сосуда. Возможно также изменение состава проб в сосудах за счет химических реакций, в которых могут принять участие водяной пар и кислород. В результате этого из оксидов азота может образоваться азотная кислота, из диоксида серы — серная кислота [14].

1.6. ОТБОР ПРОБ НА ФИЛЬТРЫ

Для улавливания из воздуха высокодисперсных аэрозолей и твердых частиц применяют различные фильтрующие материалы. В СССР для этой цели используют аэрозольные фильтры типа АФА, удовлетворяющие практически всем требованиям, предъявленным к анализу аэродисперсных систем. Для гравиметрического определения концентрации аэрозолей и твердых частиц применяют фильтры АФА-ВП, изготовленные из тонковолокнистого перхлорвинилового волокна. Фильтры имеют небольшую массу и гидрофобны. Для химического анализа аэрозолей предназначены фильтры АФА-ХП, изготовленные из трех видов ультратонких волокон; способ извлечения адсорбированных

веществ с фильтров представлен ниже [5]:

АФА-ХА . . .	Ацетилцеллюлоза	Сожжение в смеси кислот
АФА-ХП . . .	Перхлорвинил	Растворение в кислоте
АФА-ХС . . .	Полистирол	Растворение в щелочи

При отборе проб фильтры закрепляют в специальных фильтродержателях, в которых диаметр выреза соответствует рабочей поверхности фильтра. Фильтры могут быть использованы при температуре окружающей среды от —200 до +150°С и скорости аспирации до 140 л/мин (фильтры АФА-ВП-20).

За рубежом в основном применяют фильтры из стекловолокна. Они также малогигроскопичны, устойчивы ко всем реагентам и выдерживают нагрев до 500°С. Фильтры могут быть использованы как для гравиметрического, так и для химического анализа.

То обстоятельство, что фильтры из стекловолокна и АФА полностью задерживают аэрозоли и пропускают пары, позволяет их использовать для подтверждения наличия или отсутствия паров высококипящих соединений. Если анализируемый воздух содержит одновременно пары и аэрозоли вредных веществ (ПАУ, пестициды, высокомолекулярные спирты), перспективны для использования фильтры АФАС-У [31, 32]. Они представляют собой фильтрующий материал ФП, импрегнированный тонкодисперсным активным углем ОУ-2 или БАУ (10 мг/см^2). При пропускании от 3 до 15 л/мин воздуха фильтры хорошо задерживают алифатические спирты (кроме метилового), карбоновые кислоты C_1 — C_5 (кроме муравьиной), амиды муравьиной кислоты, этиленгликоль, капролактам и др. Данные представлены в табл. 1.10.

Таблица 1.10. Оптимальные условия адсорбции паров и аэрозолей химических веществ фильтрами АФАС-У *(содержание угля 10 мг/см^2)*

Вещество	Заданные концентрации веществ, мг/м^3	Скорость потока воздуха, л/мин	Длительность сорбции до проскока, мин	Средняя адсорбционная емкость, мг
Алифатические спирты				
Пропанол	15,0±2,5 20,0±1,7	10	10	1,7
Бутанол	20,0±1,52	10	10	2,0
Пентанол	23,0±2,5	15	10	3,2
Гексанол	25,0±4,7	15	10	5,0
Карбоновые кислоты				
Уксусная	10,0±0,7 15,0±1,3	5	20	1,5
Пропионовая	10,0±1,3	10	10	1,8
Масляная	10,0±1,1 15,0±1,2	15	10	2,5
Валериановая	10,0±1,1 15,0±0,7	15	30	5,6

Окончание табл. 1.10

Вещество	Заданные концентрации веществ, мг/м³	Скорость потока воздуха, л/мин	Длительность сорбции до проскока, мин	Средняя адсорбционная емкость, мг
Ароматические углеводороды				
Толуол	150,0±16,1 200,0±11,2	3	10	5,2
Ксилол	150,0±10,1 200,0±10,3	5	10	8,7
Алифатические амины				
Диэтиламин	10,0±1,6	5	10	0,5
Триэтиламин	10,0±2,0	5	10	0,5
Сложные эфиры уксусной кислоты				
Этилацетат	400,0±20,1	3	10	12
Пропилацетат	400,0±20,5	3	10	12
Бутилацетат	400,0±22,5	3	10	12
Амиды муравьиной кислоты				
Формальдегид	15,0±1,2 20,0±1,8	10	20	1,2
Метилформамид	15,0±1,2 20,0±1,8	10	20	3,5
Диметилформамид	30,0±1,8	10	20	6,0
Другие соединения				
Циклогексанол	44,0±4,8 50,4±1,8	10	10	5,0
Капролактам*	18,4±7,3 33,7±9,5	10	10	2,5
Циклогексанон	16,0±3,1 20,0±2,6	10	10	1,8
Этиленгликоль*	10,0±1,2 15,0±1,0	10	10	1,2
Диметилстирол	25,0±2,5	3	10	0,7
Стирол	22,5±2,5	3	10	0,6
Фталевый ангидрид*	5,0±0,7	10	10	0,5
Дибутилфталат*	2,0±0,03	10	10	0,2
Фенол	0,9±0,2 1,2±0,2	5	10	0,05
Циклогексан	107,0±19,5	3	10	10
Акрилонитрил	1,4±0,2	3	10	0,04

* Пары + аэрозоль.

За рубежом для фильтрации различных сред, в том числе воздуха, используют наряду с фильтрами из стеклоткани мембранные фильтры марки «Синпор» (ЧСФР) и марки «Сарториус» (ФРГ). Их изготовляют из нитроцеллюлозы и других полимеров [33]. Структуру фильтра образует многослойная система

«Каморок» высокой пористости, дающая возможность весьма эффективно задерживать даже мельчайшие частицы вещества, распыленные в дисперсионной среде. При фильтрации газов эффективность мембранного фильтра значительно повышается благодаря электростатическим силам и инерции самих частиц. Фильтры «Синпор» выдерживают температуру от —80 до +80°С и выше. Главными достоинствами мембранных фильтров являются: 1) механическая прочность и упругость (эластичность); 2) крайне малая масса (2—6 мг/см^2); 3) незначительная гигроскопичность; 4) задерживание улавливаемых частиц аэрозоля преимущественно на поверхности фильтра в таком физическом и химическом состоянии, в каком они находятся в атмосфере; 5) широкий диапазон рабочих температур; 6) устойчивость к агрессивным средам; 7) легкость минерализации и растворения в некоторых веществах.

Изготовляется несколько типов фильтров марки «Синпор», различающихся главным образом размером пор и диаметром кружков. Чаще других используют фильтры диаметром 24—150 мм и пленку (листы) размером 50×50 мм. Фильтры марки «Сарториус» изготовляют в основном диаметром от 13 до 300 мм. В табл. 1.11 представлена техническая характеристика фильтров марки «Синпор».

При исследовании мелкодисперсных аэрозолей используют фильтры «Синпор» типов 2, 3 и 4. Причем даже при длительной работе тончайшие капиллярные поры не забиваются.

Перед использованием фильтров для гравиметрического определения запыленности их предварительно выдерживают в сушильном шкафу 6 ч при 70—80°С.

Таблица 1.11. Техническая характеристика фильтров «Синпор»

Тип фильтра	Средний размер пор, мкм	Разброс размеров пор, мкм	Расход пропущенного воздуха*
Синпор-1	4	1,0	267
Синпор-2	2,5	0,5	130
Синпор-3	1,5	0,4	80
Синпор-4	0,85	0,15	40
Синпор-5	0,60	0,10	10
Синпор-6	0,40	0,06	6
Синпор-7	0,30	0,04	3
Синпор-8	0,23	0,03	2
Синпор-9	0,17	0,03	1
Синпор-10	0,12	0,02	0,7

* Средние величины в л/мин на 1 см^2 площади фильтрации при перепаде давления 94,1 Па.

Для химического определения фильтры «Синпор» растворяют в метилацетате, в ацетоне или метаноле. Значительно чаще проводят минерализацию «мокрым способом» при нагревании

Таблица 1.12. Значение диаметра (мм) конусной насадки при разных скоростях движения воздуха и аспирации [34]

Скорость аспирации, л/мин	Скорость движения воздуха, м/с					
	1,0—1,9	2,0—2,9	3,0—3,9	4,0—4,9	5,0—5,9	6,0
280	55	55	45	35	35	25
250	55	45	35	35	35	25
200	55	45	35	35	25	25
150	45	35	35	25	25	25

со смесью азотной и соляной кислот или азотной и серной кислот. Полное разрушение органических веществ и вытеснение нитрозных газов особенно важно при полярографическом определении. При сжигании фильтров необходима осторожность, так как фильтры из нитроцеллюлозы отличаются большой горючестью.

Использование мембранных фильтров в аналитической химии может иметь широкую область применения. Их можно использовать во всех случаях, когда требуется быстро сконцентрировать пробу или разделить частицы разных размеров. Поскольку мембранный фильтр не оказывает влияния на реакцию, некоторые аналитические определения можно проводить непосредственно на фильтре. Они могут быть применены повсюду, где требуется обогащение, отделение и разделение крупнодисперсных, коллоидальных и молекулярнодисперсных частиц в жидкостях и газах путем фильтрации.

При исследовании атмосферных загрязнений используют фильтры из уплотненной опрессованной ткани ФПП-15 и фильтры с АФА-ВП-40 с рабочей поверхностью 40 $см^2$. На фильтродержатели с фильтром надевают разборную конусную насадку, состоящую из четырех конусов диаметром входных отверстий 55, 45, 35 или 25 мм. Диаметр насадки выбирают в соответствии с данными, приведенными в табл. 1.12.

1.7. ИНДИВИДУАЛЬНАЯ АКТИВНАЯ ДОЗИМЕТРИЯ

Воздействие вредных химических веществ на работников промышленных предприятий изменяется в течение рабочей смены. Наилучшим способом оценки воздействия химических веществ на работающих является измерение их концентраций в зоне дыхания путем отбора долговременных проб воздуха (в течение рабочей смены или 75% ее длительности) или путем последовательного отбора кратковременных (30 мин) проб. Измерения стали возможны после разработки и внедрения во многих странах индивидуальных пробоотборников автономного действия, небольшие размеры которых и масса позволяют прикреплять их к одежде без нарушения темпа труда.

Такие устройства разработаны для отбора из воздуха пыли,

радиоактивных частиц, а также паров и газов. Основными элементами пробоотборников являются микронасос, работающий от батарей аккумуляторов, счетчик объема или скорости просасывания воздуха и фильтродержателя с фильтром или сорбционной трубкой с сорбентом. Наиболее простым представителем такого типа приборов является отечественный индивидуальный пробоотборник автономного действия ВБ2-02. Пробоотборник предназначен для отбора радиоактивных аэрозолей на стандартные аналитические аэрозольные фильтры АФА-РСП-3 при температуре окружающей среды от +10 до +35°С и относительной влажности до 80%. Он может быть применен также для отбора нерадиоактивных аэрозолей, токсичных паров и газов. При этом аэрозоли отбирают на фильтры АФА-ХА, АФА-ХП, АФА-ВП, АФА-ХС или бумажные (с белой лентой), а пары и газы улавливают в сорбционные трубки с твердыми адсорбентами, например активным углем, силикагелем и др.

Отбор проб осуществляется путем аспирации исследуемого воздуха с помощью мембранного насоса, расположенного внутри прибора. Скорость пропускания воздуха составляет в среднем от 0,5 до 1,0 л/мин. Отобранные пробы анализируют общепринятыми методами. Для анализа органических соединений в основном используют газовую хроматографию, для анализа неорганических соединений — фотометрический метод.

Продолжительность непрерывной работы пробоотборника составляет 7—8 ч. Изменение объемного расхода за время непрерывной работы не превышает ±10% при напряжении питания 6 В.

Питание пробоотборника осуществляется от батареи, состоящей из 5 аккумуляторов типа Д-0,26. Аккумуляторы можно заряжать с помощью выпрямителя БНН2-01. Эксплуатировать пробоотборник с аккумуляторным источником питания рекомендуется со следующей цикличностью: 17 ч заряжение аккумулятора, 7 ч работа.

К портативным пробоотборникам относят пылеотборник ППО-1К [5], предназначенный для работы в шахтах. Прибор состоит из портативной воздуходувки ПРБ-1М и батарей шахтных аккумуляторов. Воздуходувка ПРБ-1М представляет собой переносной комплект с электроприводом и пусковым ротаметром для измерения скорости пропускания воздуха 20 л/мин. Основной частью воздуходувки ПРБ-1М является электродвигатель ДПМ-35Н1-03, ток — постоянный, напряжение питания — 6 В, число оборотов в минуту 1800, сила тока 2 А, температура окружающей среды (—25) ÷ (+50) °С при атмосферном давлении 101,33±7 кПа. Повышение давления или разрежение допускается не выше 3 кПа, влажность воздуха при 20±5°С не более 98%, масса прибора 0,5 кг, размеры 78×58×82 мм, срок службы 1 год.

Индивидуальный пробоотборник ИПШ-2,8 [35] предназначен

также для отбора пыли в шахтах. Производительность его 2,8 дм^3/мин. Прибор монтируется вместе с головным светильником и включает диафрагменный насос с приводом от двигателя постоянного тока ДПР-2Т и счетчиком оборотов, аккумулятор и фильтродержатель, который закрепляется на головном светильнике и соединяется с насосом резиновой трубкой. Аккумуляторная батарея ЭКНГК-11Д обеспечивает производительность непрерывной работы прибора 6—7 ч. Скорость входа воздуха в фильтродержатель равна 14—15 м/с, что соответствует скорости дыхания человека. Фильтр расположен горизонтально.

Аналогичный пробоотборник описан в работе [36]. Устройство вмонтировано в корпус лампового защитного шлема шахтера, в нем же находятся воздухозаборный зонд и вибрационный насос. Зонд представляет собой циклонный пылеосадитель с тангенциальной подачей воздуха. Насос с электромотором находится в футляре размером 60×105×120 мм. Питание электромотора осуществляется от аккумуляторной никелево-кадмиевой батареи, обеспечивающей непрерывную эксплуатацию прибора в течение 8—10 ч, скорость отбора проб 0,8 дм^3/мин. Имеется регулятор производительности прибора, исключающий влияние постепенного запыления фильтра, прибор искробезопасен.

Зарубежные фирмы выпускают пробоотборники и аспирационные устройства к ним, предназначенные либо для отбора проб газов и аэрозолей, либо только газов. В девяти моделях используются мембранные насосы, в двух моделях — турбинные. Питание электромоторов постоянного тока осуществляется от никель-кадмиевых батарей емкостью до 2 А/ч, что позволяет проводить отбор проб в течение 16—64 ч. Большинство воздухозаборных устройств снабжены регуляторами производительности и компенсаторами снижения производительности вследствие прогрессирующей разрядки батарей или увеличения сопротивления фильтрующего элемента. Ряд моделей имеет устройства, повышающие точность измерения объема отобранного воздуха. Скорость отбора проб газов и аэрозолей при разрежении 1960 Па составляет от 0,2 до 5 дм^3/мин. Большинство пробоотборников имеет пластмассовые футляры, масса воздухоотборных устройств — от 0,34 кг до 1,2 кг.

Американским национальным институтом охраны труда разработан пробоотборник с насосом серии SP. В корпусе прибора размещается сорбционная трубка, в которой поглощаются вещества. Миниатюрный насос непрерывно протягивает через сорбционную трубку воздух из зоны дыхания рабочего. Насос обладает малыми размерами и массой и крепится на ремне, его можно носить в кармане. Питание насоса осуществляется от никель-кадмиевой батареи при длительности работы без перезарядки 8 ч для любой скорости потоков. Скорости потока для различных моделей составляют: 40—200; 20—100; 10—50;

5—25 $см^3$/мин. Перепад давления при скорости потока 200 $см^3$/мин — 620 Па, погрешность измерения объема — 5%, масса прибора около 300 г.

Фирма «Вяртсиля» (Финляндия) выпускает аспирационные устройства типа 8082, 8083, 8077 [37], используемые в индивидуальных пробоотборниках. Устройство типа 8082 состоит из насоса с регулятором, обеспечивающим постоянный расход воздуха. С помощью часового механизма можно установить продолжительность работы насоса в пределах 10—990 мин с шагом в 10 мин. Расход выбирается с помощью блока дросселей, без калибровки. Если расход по какой-либо причине (например, из-за закупорки) оказывается ниже допустимого, например в течение 30 с, загорается сигнальная лампа. При снижении напряжения аккумуляторов также загорается сигнальная лампа насоса. При отборе проб газов и паров скорость потока воздуха — от 20 мл/мин до 0,5 л/мин, при отборе твердых аэрозолей от 0,5 до 4,0 л/мин и от 5 до 500 мл/мин. Он работает на батареях, срок службы которых 10 ч. Имеющееся в приборе табло указывает время перезарядки отработанных батарей. Прибор используют вместе с гибким шлангом и пробоотборной головкой. Масса переносного пробоотборника 0,4 кг, габариты 120×73×73 мм.

Устройство типа 8083 предназначено для контроля содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Для отбора из воздуха пыли используют фильтры, для отбора паров и газов — трубку с активным углем. В приборе обеспечивается электронная регулировка, позволяющая создавать стабильную скорость прохождения воздуха от 10 $см^3$/мин до 3 $дм^3$/мин. Имеется цифровое устройство, показывающее время эксплуатации прибора.

Пробоотборник типа 8077 включает насос с дополнительными устройствами. В насосный блок 8077 входит насос с постоянным расходом, имеющий электронный регулятор и цифровое показание пропущенного воздуха. Насос запускается вручную и может быть остановлен с помощью кнопки или автоматически после отбора заранее определенного объема пробы.

Для отбора проб пыли можно выбрать номинальный расход 1,5; 2; 2,5 $дм^3$/мин. Благодаря ограничителю, имеющемуся в блоке 8077 и устанавливаемому на заводе, прибор можно применять для отбора газовых проб с номинальным расходом 0,15; 0,2; 0,25 $дм^3$/мин. Пылевую пробу отбирают на полистирольный фильтр, газовую — на активный уголь. Аккумуляторный блок 8077 ВИ является источником питания насоса, который беспрерывно работает в течение 8 ч с максимальным расходом. При необходимости новый аккумуляторный блок может быть поставлен вместо старого без остановки насоса. К насосу прилагается зарядное устройство и пояс для прикрепления.

Фирма «Сипин» (США) [38] изготовляет миниатюрные насосы для индивидуальных пробоотборников. Их применяют для отбора проб воздуха с помощью трубок, содержащих активный уголь или другие сорбирующие вещества, и для отбора проб воздуха в сосуды с эластичными стенками. Насосы модели SP-1P, SP-2P, SP-3P, SP-4P включены в индивидуальные пробоотборники двойного действия, которые могут использоваться для нагнетания пробы воздуха (например, в эластичный сосуд) или отсасывания (например, через трубку с древесным углем), рассчитаны на расход от 1 до 2,5 $дм^3$/мин.

Новые высокорасходные модели этой серии предназначены для отбора проб пыли. Миниатюрное пробоотборное устройство описано в работе [39]. Его прикрепляют вертикально на одежде оператора. Устройство представляет собой баллон с двумя камерами, разделенными перегородкой с отверстием в центре. Диаметр верхней камеры больше диаметра нижней. Нижняя камера заполняется жидкостью. Воздух, подаваемый с помощью работающего от батареи насоса, переходит через центральную трубку и барботируется через жидкость в нижней камере, которая поглощает загрязнения. Объемы камер и количество сорбируемой жидкости выбирают такими, что при горизонтальном или повернутом положении устройства внутренний конец трубы всегда располагается выше уровня жидкости, попадающей в верхнюю камеру, что устраняет возможность ее утечки из устройства.

Для установления концентрации вредных веществ в воздухе непосредственно на рабочем месте используют индивидуальные пробоотборники с индикаторными трубками или индикаторными лентами (сенсоры). Такие пробоотборники применяют для определения фосгена, винилхлорида, толуилендиизоцианата, гидразина, толуилендиамина и др. Они могут быть установлены на рабочем месте или укреплены на одежде рабочего. Исследуемый воздух просасывается портативным насосом, обеспечивающим скорость отбора проб 100 $см^3$/мин, проходит через перемещающуюся индикаторную ленту, интенсивность окраски которой пропорциональна концентрации вещества в анализируемом объеме. Скорость движения индикаторной ленты 2 см/ч, масса пробоотборника 0,7 кг, габариты $15\times6\times10$ см. К пробоотборнику прилагается интегральный считывающий блок с самописцем, который позволяет оценить интенсивность окраски и получить данные о концентрации вещества. Информация выдается за 30 с в виде диаграммы, на которой зафиксированы изменения концентрации во времени, а также суммарная концентрация вещества и время экспозиции [40].

Фирма «Рикен кейки» (Япония) [41] выпускает серию портативных индивидуальных приборов для индикации неорганических газов, углеводородов и других соединений. Модель ЕС-80Н

представляет собой карманный прибор — индикатор для сероводорода, который позволяет обнаружить наличие сероводорода и его концентрацию в воздухе. Газоанализатор является автономным прибором, работающим на аккумуляторных батареях с устройством для перезарядки батарей. Прибор имеет небольшую массу — 350 г, его можно носить в кармане или пристегивать на ремне. Прибор имеет встроенный сенсор сероводорода диффузионного типа и цифровой индикатор на жидких кристаллах, который непосредственно определяет концентрацию сероводорода в мг/м^3. После однократной зарядки никель-кадмиевой аккумуляторной батареи этот газоанализатор можно использовать 15 ч. Диапазон измерений от 0 до 30 мг/м^3 при 20°С, точность измерения ±15% при температуре от —10 до +30°С, время срабатывания сигнализации — 20 с. Аналогичный прибор имеется для сероводорода модели H_2S-82. В дополнение к ранее описанной модели прибор имеет сигнализацию разряженности батареи в виде непрерывного звукового сигнала.

Для индикации и количественного определения газообразных углеводородов, нефтяного газа, паров нефти и паров растворителей в воздухе предназначена модель SP-237H. Это портативный индикатор для легковоспламеняющихся газов, в котором используется каталитический метод детектирования с индикацией концентраций газообразных углеводородов и их паров или паров растворителей в воздухе в процентном отношении к нижнему пределу взрываемости (0±20% н.п.в. и 0+100% н.п.в.). Кроме того, имеется стабильный полупроводниковый индикатор для измерения концентраций газообразных углеводородов и их паров или паров растворителя. В обоих методах детектирования использован принцип измерения с применением моста Уитстона и одних и тех же батарей, индикатора и системы отбора проб. Приборы имеют следующие характеристики: время срабатывания — 20 с, температура окружающей среды от —10 до +40°С, источник питания — сухие элементы (4 шт.), продолжительность непрерывной работы — 8 ч, масса — 2,7 кг.

Действие портативных газоанализаторов для токсических газов (оксида углерода, сероводорода, оксида и диоксида азота и диоксида серы) серии EC-200 основано на электрохимическом методе (двухэлектродный элемент, работающий по принципу управляемой диффузии). Он обеспечивает скорость снятия показания, стабильность калибровки и не поддается интерференции со стороны посторонних газов. Молекулы газа диффундируют через мембрану и адсорбируются на электроде, на котором происходит окисление или восстановление в зависимости от полярности электрода. В результате электрохимической реакции протекает ток, сила которого пропорциональна концентрации газа. Прибор питается от никель-кадмиевой аккумуляторной батареи, которая может перезаряжаться в любое время при помощи

Таблица 1.13. Интервал измеряемых концентраций газов

Газ	Модель	Интервал измерений, ppt	Газ	Модель	Интервал измерений, ppt
CO	EC-237 (A)	0—50; 0—100	NO_2	EC-250	0—50; 0—100
	EC-231 (B)	0—100; 0—300	NO_2	EC-260	0—10; 0—30
	EC-231 (C)	0—500; 0—1000	SO_2	EC-280	0—5; 0—15
H_2S	EC-270	0—10; 0—30			

зарядного агрегата. Встроенный мембранный насос обеспечивает отбор пробы. Скорость потока газа при отборе пробы фиксируется. При достижении 50% от максимального показания шкалы раздается звуковой сигнал и срабатывает визуальная сигнализация, чтобы исключить резкое повышение концентрации токсических газов даже при условии непрерывного отбора. Прибор имеет следующие характеристики: скорость отбора пробы 1 л/мин, точность измерения ±5% от полной шкалы, интервал рабочих температур 0—40°С, срок службы электрохимического датчика 1000 ч, сигнализация звуковая и визуальная, масса 4 кг. Интервал измеряемых концентраций см. в табл. 1.13.

Описан индивидуальный газосигнализатор оксида углерода с цифровой индикацией и сигнализацией — модель CO-82. Прибор представляет собой газосигнализатор индивидуального пользования, предназначенный для измерения содержания оксида углерода в воздухе рабочей зоны. В приборе использованы встроенный сенсор оксида углерода и индикатор на жидких кристаллах с прямой индикацией концентрации оксида углерода в ppm. В приборе предусматривается непрерывный отбор проб в течение 100 ч. Он также обеспечивает визуальную и звуковую сигнализацию при достижении предварительно заданного уровня концентраций оксида углерода (50 ppm). В дополнение к этому прибор имеет сигнализацию разряженности батареи в виде непрерывного звукового сигнала. Источником питания служат сухие элементы или никель-кадмиевые батареи. Прибор имеет следующие характеристики: диапазон измерения 0—300 ppm, точность ±10% от полной шкалы, диапазон рабочих температур от —40 до +40°С, масса 310 г, габариты 78×142×26 мм и может помещаться в кармане спецодежды или на ремне.

Портативный газоанализатор индивидуального пользования для непрерывного определения содержания кислорода в воздухе — модель OX-82 представляет собой легковесный прибор карманного размера. Прибор производит непрерывный диффузионный отбор пробы с цифровой индикацией содержания кислорода и сигнализацией в случае его падения ниже заданного уровня. Диапазон измерения 0—25% содержания кислорода, точность измерения 0,3% (объемн.) при постоянной температуре, диапазон рабочих температур от —10 до +40°С, источник питания — сухие элементы (2 шт.), срок службы батарей 100 ч непрерывной работы, масса 300 г, габариты 78×142×28 мм.

1.8. ИНДИВИДУАЛЬНАЯ ПАССИВНАЯ ДОЗИМЕТРИЯ

Важнейшим достижением последних лет явились разработка и внедрение нового технического устройства — индивидуального пассивного дозиметра. В отличие от так называемого активного отбора поглощение химических веществ пассивными дозиметрами происходит не за счет просасывания воздуха, а благодаря свободной диффузии веществ. В связи с этим пассивные дозиметры не требуют аспирационных устройств, имеют незначительную массу, экономичны, просты и удобны в работе. Дозиметры прикрепляют к одежде работающих, которую они носят в течение всей рабочей смены. По окончании отбора пассивные дозиметры отправляют в лабораторию для анализа. Эта новая техника отбора проб воздуха развивается очень быстро. За рубежом выпускают более 10 типов пассивных дозиметров различной конструкции. В СССР эта новая техника отбора воздуха начала развиваться с 1985 г.

В дозиметрах пассивного типа диффузия химических веществ осуществляется через стабильный слой воздуха (диффузионные дозиметры) или путем проникания веществ через мембрану согласно градиенту концентраций (проницаемые дозиметры).

Теория диффузии, положенная в основу работы пассивных дозиметров, достаточно хорошо изучена. Установлена зависимость между количеством поглощенного вещества дозиметром и его концентрации в воздухе. Ниже рассматриваются два типа дозиметров: диффузионные и проницаемые.

Диффузионные дозиметры

В дозиметрах, работающих по принципу диффузии, молекулы поглощаемого вещества перемещаются через определенный стабильный слой воздуха согласно градиенту концентраций. Этот процесс для условия равновесия выражается первым правилом диффузии Фикка [42]

$$w = -DA(dC/dX), \tag{1.6}$$

где W — скорость диффузии, определяющая массу вещества, диффундирующего за единицу времени, моль/с, нг/с; D — коэффициент диффузии, определяющий количество вещества, диффундирующего в единицу времени через единичную поверхность под влиянием единичного градиента концентраций, $см^2/с$; A — поверхность поперечного разреза пути диффузии (или поверхность диффузора), $см^2$; dC/dX — градиент концентрации C на пути диффузора X ($нг/см^4$, $моль/см^4$).

Отрицательный знак (минус) в уравнении показывает, что транспортирование массы вещества происходит по направлению убывающих концентраций.

Принимая, что на всем пути диффузии ($X_1 - X_0 = -L$) градиент концентрации составляет $C_1 - C_0$, уравнение (1.7)

может быть выражено следующим образом:

$$w=(DA/L)\cdot(C_1-C_0), \qquad (1.7)$$

где L — длина пути диффузии, см; C_1 — концентрация вещества в анализируемом воздухе, нг/см^3, моль/см^3; C_0 — концентрация вещества у поверхности сорбента, нг/см^3, моль/см^3.

Предполагается, что концентрация вещества у поверхности сорбента равна нулю, так как его молекулы немедленно поглощаются. Далее после умножения обеих сторон уравнения на t можно получить всю массу поглощенного вещества m (нг, моль):

$$m=(DA/L)\cdot(C_1t), \qquad (1.8)$$

где t — время экспозиции, мин.

Единицей измерения DA/L является см^3/мин, т.е. величина, отвечающая скорости пропускания воздуха при активном отборе проб воздуха, поэтому в некоторых случаях применяют термин «эффективная скорость поглощения в пассивном дозиметре» [42 — 44]. Ее обозначают символом K, SR или L, а ее значение для отдельных соединений дается производителями дозиметров.

Таким образом, уравнение (1.9) приобретает следующий вид:

$$m=KC_1t. \qquad (1.9)$$

В пассивном дозиметре воздух не просасывается, поэтому физический смысл скорости поглощения сводится к объему воздуха, из которого присутствующее в нем вещество диффундирует в сорбент за единицу времени. Представленные в работе [45] значения этого параметра для отдельных соединений колеблются в пределах 15—50 см^3/мин, т.е. они ниже скорости поглощения при активном отборе с помощью индивидуальных насосов.

Уравнение (1.8) может быть также выражено следующим образом:

$$C_1=mL/(DAt). \qquad (1.10)$$

Из него следует, что определение концентраций веществ в исследуемом воздухе зависит от знания геометрических параметров диффузора, коэффициента диффузии, массы поглощенного вещества, а также времени экспозиции. Величины A и L зависят от конструкции диффузора, а значение A/L является существенным параметром для оптимальной работы устройства. Количество вещества, поглощенного во время экспозиции, обычно определяют с помощью методов, принятых в санитарно-промышленном анализе; в связи с этим погрешность определения близка к погрешности определения при отборе проб обычными способами. Коэффициент диффузии анализируемого соединения является важным параметром, знание которого позволяет вычислить концентрацию вещества в анализируемом воздухе на основании количества, поглощенного в пассивном дозиметре.

В работе [45] приведены коэффициенты диффузии для 147 химических соединений, установленные экспериментальным путем при температуре 25°С и давлении 103 кПа. В этой же работе приведены 9 методов определения коэффициентов диффузии, рассчитанные теоретическим путем (на основе газовых законов), а также результаты по сравнительной оценке экспериментальных и теоретических данных. Из приведенных методов только два давали небольшие отклонения ($<\pm 5\%$) от значения, рассчитанного опытным путем, по отношению к теоретическому. На этом основании для теоретического расчета коэффициентов диффузии рекомендуется метод Вильке и Асе [13], пригодный для всех классов химических соединений.

Проницаемые дозиметры

Принципом действия дозиметров этого типа является проникание частиц определяемого вещества из анализируемого воздуха через мембрану на поверхность сорбента согласно градиенту концентраций. В отличие от вышеописанного процесса в этом случае анализируемое вещество диффундирует не в стабильном слое воздуха, а через материал мембраны. Процесс этот называют также диффузией внутрь проницаемого барьера [46], чтобы подчеркнуть, что это также явление диффузионное. Условием работы дозиметра является способность определяемого вещества проникать через мембрану.

Количественное диффузионное проникание через мембрану (m) можно выразить следующим уравнением [47]:

$$m = PA(C_1 - C_0)/L, \qquad (1.11)$$

где P — растворимость анализируемого соединения в мембране; A — поверхность мембраны, см^2; C_1 — концентрация вещества на экспонированной стороне мембраны, нг/см^3; C_0 — концентрация вещества со стороны сорбента, нг/см^3; L — толщина мембраны, см.

Если сорбент хорошо поглощает вещество, то $C_0=0$.

На практике для расчета концентраций соединений в воздухе C_1 применяют уравнение, предложенное в работе [48] для винилхлорида:

$$C_1 = mK/t, \qquad (1.12)$$

где m — масса поглощенного вещества, мг; K — постоянная проникания, см^3/мин; t — время экспозиции, мин.

Постоянная проникания K зависит от материала мембраны и определяемого вещества. Ее находят экспериментально. Для этой цели применяют камеры статического или динамического типа. На рис. 1.11 показана камера статического типа для установления скорости поглощения вещества пассивными дозиметрами. Определение постоянной проникания для каждого

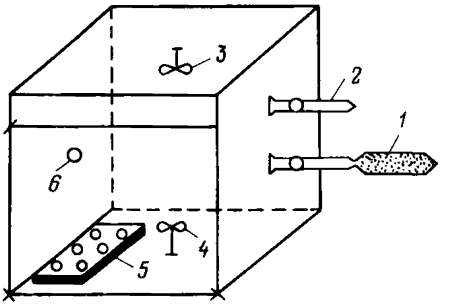


Рис. 1.11. Экспериментальная камера статического типа для установления скорости поглощения вещества пассивными дозиметрами:

1 — сорбционная трубка с углем; *2* — термометр; *3* — малый вентилятор; *4* — большой вентилятор; *5* — подложка с пассивными дозиметрами; *6* — отверстия для ввода вещества

соединения является обязательным условием получения точных результатов. Прокалиброванная один раз мембрана может быть использована многократно.

Классификация пассивных дозиметров

Настоящая классификация основана на видах конструкции дозиметров, начиная от самых простых. Основными элементами дозиметра являются сорбент С, диффузор Д и мембрана М. Пассивные дозиметры можно разделить на следующие типы: 1) тип С, содержащий только сорбент; 2) тип СД, диффузионный, содержащий сорбент и диффузор; 3) тип СМ — проницаемый, содержащий сорбент и мембрану; 4) тип СМД и СДМ, диффузионно-проницаемые, содержащие сорбент, диффузор и мембрану; 5) другие типы дозиметров.

Характеристика некоторых типов пассивных дозиметров представлена в табл. 1.14.

Дозиметры типа С (сорбент). Сорбент является основным элементом, обусловливающим поглощение определяемых соеди-

Таблица 1.14. Характеристики некоторых типов пассивных дозиметров

Дозиметр	Фирма-производитель	Тип дозиметра	Поверхность A, мм^2	Длина пути диффузии L, мм	A/L, мм	Вид сорбента
3 M 3500	3 M	СДМ	7,5	10	7	Твердый
Pro Tek G-AA	Du Pont	СДМ	5,7	4	9	»
Gasbadge	Abcor	СДМ	9,94	13	7,28	»
GT-31	Konstrukcja doswidderalna	СДМ	1,13	25	0,45	»
CP	—	СДМ	7,06	8	8,8	»
Palmes-Pube	Daco	СДМ	0,71	71	0,1	Жидкий
Dib-Samp	»	СД	1,27	51	0,25	»
SO_2 tube dosimeter	Rayoniren Reserch Center	СДМ	1,27	51	0,25	»
ПД-1	—	СМ		—	—	Уголь БАУ

нений из анализируемого воздуха, присутствующим во всех типах таких устройств. Применяемые сорбционные материалы, используемые в такого типа дозиметрах, можно разделить на две основные группы: твердые и жидкие.

Твердые сорбенты. Одним из основных требований, предъявляемых к твердым сорбентам, является его большая удельная поверхность, чем обусловлена соответствующая поглотительная способность. Другими качествами сорбента является хорошее удерживание вещества (отсутствие десорбции в условиях пониженной концентрации), соответствующая чистота, а также незначительная чувствительность к изменениям параметров анализируемого воздуха (влажность, температура). В качестве сорбентов наиболее часто применяют активные угли (гранулированные или спрессованные). Масса угля в дозиметре составляет 150—300 мг [49], а размер его частиц обычно бывает 0,4—1,0 мм или 1,0—1,25 мм. Для промывки угля используют ацетон и дистиллированную воду. В качестве способа активации предлагается нагревание угля при 250—350°С в струе инертного газа [48, 49].

Уголь в прессованном виде принадлежит к наиболее часто применяемым сорбентам. Его прессуют с соответствующим носителем или склеивателем, чаще всего со стеклянным волокном или полимером. В дозиметрах [14] носителем служит тефлоновое волокно. Изготовленный таким образом сорбент используют в виде кружков, полосок, геометрическая форма которых приспособлена к размерам дозиметра. Масса одного угольного элемента составляет 150—300 мг. Такие элементы применяют в ряде дозиметров, например: Abcor Gasbadge [50—52]; 3 M 3500 Organic Vapour Monitor [53, 54]; Pro Tek G-AA и Pro Tek G-BB [55, 56].

Одной из форм прессованного угля являются угольные ткани [46, 48], т.е. уголь, включенный в волокнистые структуры. Применяют также угольную бумагу [57], на которой уголь осажден на целлюлозном носителе. Такие сорбенты имеют меньшую поглотительную способность, однако они удобны в работе.

Реже применяют следующие сорбенты: силикагель, пропитанный селективными реактивами, подбираемыми для раздельного определения веществ [58, 59], а также носители, используемые в газовой хроматографии (хромосорб N-AW [60], тенакс GC [61], порапак Q [62], порапак N [63, 64]).

Жидкие сорбенты используют в дозиметрах, в которых определение вещества проводят преимущественно фотометрическими методами. Жидкости являются поглотительными растворами, используемыми в традиционных методах для отбора воздуха, или индикаторными реактивами при необходимости получения окрашенных растворов.

Жидкие сорбенты часто реагируют непосредственно с опре-

деляемыми веществами, образуя окрашенные соединения. В этих случаях происходит не простая физическая адсорбция, а хемосорбция.

В отличие от твердых сорбентов, хорошо поглощающих множество химических соединений, жидкие сорбенты выбирают с учетом специфического поглощения отдельных веществ. В качестве примера можно привести поглощение циановодорода 0,1 *М* раствором едкого натра в присутствии пиридинбарбитуровой кислоты, в результате чего получается окрашенный раствор [65]. Для адсорбции фосгена пассивным дозиметром, поглощающим раствором, служит 4,4-нитробензилпиридин, а для оксида углерода — раствор сульфида калия — палладия. Жидкий сорбент в дозиметрах «С» простого типа наносят на носитель чаще всего целлюлозного происхождения: фильтровальную бумагу [66], пористые целлюлозные пленки [67], бумажную ленту [68, 69], а также другие целлюлозные материалы, пропитанные селективными реактивами [46, 70]. Кроме того, в качестве носителя может быть применен поливинилхлорид [71] или резина [72]. Дозиметр представляет собой кассету, содержащую носитель с нанесенным на него раствором. Принцип действия его аналогичен действию индикаторных трубок. Различие состоит в том, что в пассивных дозиметрах воздух свободно диффундирует в адсорбирующий элемент, а не засасывается насосом, кроме того, активная поверхность дозиметров и индикаторных трубок разная.

Количественное определение основано на сравнении полученной окраски с искусственной шкалой или на измерении абсорбции. Определение характеризуется большой погрешностью, точность их показания ниже точности индикаторных трубок.

Дозиметры типа СД (сорбент — диффузор). Одним из составных элементов дозиметра является диффузор. Диффузор — конструктивный элемент, влияющий на стабильность работы дозиметра. Диффузор отделяет сорбент от исследуемого воздуха, поддерживая постоянный диффузионный поток молекул определяемого вещества в стабильном слое воздуха между поверхностью сорбента и входом в диффузор. Это позволяет свести на нет отрицательное влияние помех на работу дозиметра, вызванных движением воздуха.

Диффузоры имеют форму цилиндра или прямоугольника. Самый простой диффузор — это стеклянная или пластмассовая трубка, укрепленная на части трубки, содержащей сорбент. Известны прямоугольные диффузоры с перегородками, а также в виде перфорированной плитки, в которой диффузионными элементами являются отдельные отверстия. В качестве диффузионных элементов используют также капиллярные системы, соединяющие сорбент (обычно жидкий) с окружающим воздухом. Такая система содержит 13 000 — 16 000 капилляров [73, 74].

Одним из важных параметров диффузора является отношение его активной поверхности A (в случае перфорированных элементов ее представляет сумма поверхностей отдельных отверстий) к длине пути диффузии L. Оптимальным является такое значение A/L, при котором количества поглощаемых веществ, установленные опытным путем, совпадают с теоретическими, рассчитанными на основании уравнения диффузии.

В работе [75] для поглощения диоксида серы были использованы диффузоры с различным соотношением A/L от 0,01 до 0,2 см. Оптимальным оказался диффузор с A/L 0,1 см для всей исследуемой области малой концентрации диоксида серы. Геометрические параметры диффузоров в наиболее часто применяемых дозиметрах представлены в табл. 1.14. Как следует из таблицы, отношения A/L для дозиметров с жидкостями на порядок меньше, чем для дозиметров с твердым сорбентом. Хотя значение A/L существенно для правильного функционирования дозиметра, однако нельзя утверждать, что определенное его значение будет оптимальным для всех видов диффузионных дозиметров. Существенную роль играет и природа поглощаемых соединений.

В работе [76] показано, что более существенным фактором является длина диффузии L. Оптимальное отношение L к поперечному размеру диффузора A не должно превышать 3, чтобы в зоне диффузии не возникало турбулизации [43].

Дозиметры типа СД можно разделить на два основных вида в зависимости от используемого сорбента — жидкости или твердого тела. Представителем первого типа может служить дозиметр PS-10, выпущенный фирмой Daco [77]. Поглотительной жидкостью служит триэтаноламин, который помещен в отверстия стальных сеточек, выполняющих роль носителя. Сеточки помещены в цилиндрической трубке, являющейся одновременно диффузором.

Дозиметр предназначен для определения диоксида азота [78—80]. Применение дополнительного окисляющего фильтра позволяет определять и другие соединения азота. Другим примером, когда систему капилляров используют как диффузор, может служить дозиметр Pro Tek, Colorimetric air Monitoring Badge Sistem, Pro Tek-C-20 [81], выпускаемый фирмой Du Pont.

Дозиметр представляет собой емкость из синтетического материала, заполненную поглотительным раствором, в который помещены свыше десяти тысяч капилляров, выполняющих роль диффузора. Дозиметр также содержит систему из нескольких ампул с реактивами, вызывающими цветные реакции с определяемыми соединениями. В зависимости от поставленной задачи с их помощью можно определять различные соединения, например диоксид азота, аммиак, диоксид серы и другие соединения.

Известны дозиметры, в которых окрашенный продукт обра-

зуется в момент абсорбции определяемого вещества, а ампула содержит поглотительный раствор, играющий роль контрольного при фотометрическом определении. В дозиметрах Real Bio-Badge диоксид серы поглощается раствором тетрахлормеркуриата натрия, образующийся окрашенный комплекс определяют фотометрически. Диоксид серы может поглощаться дистиллированной водой. После экспозиции раствор сернистой кислоты окисляют пероксидом водорода, образовавшийся продукт определяют методом ионной хроматографии.

Дозиметры с твердыми адсорбентами описаны в работах [43, 58, 82—84]. Наиболее распространенным является устройство Pro Tek G-AA. Адсорбентом служит активный уголь, нанесенный на химически нейтральный полимер. Из приготовленного таким образом угля вырезаются полоски, к которым с обеих сторон прилегают диффузионные элементы — плитки с характерной перфорацией (диаметр 1 мм, глубина 3,5 мм). Дозиметр снабжен двумя плотными крышками, которые снимают во время отбора пробы воздуха. Снятие одной или двух крышек позволяет регулировать скорость диффузии веществ в сорбент в зависимости от его концентрации в воздухе. Известно около 900 соединений, которые могут быть определены в воздухе с помощью дозиметра такого типа [85].

Для определения высоких концентраций веществ в воздухе предназначен дозиметр типа Pro Tek G-BB [85], представляющий собой перфорированный диффузор с активным углем (аналог сорбционных трубок с углем), соединенный со вторым диффузором с активным углем. Второй диффузор с активным углем используют для регистрации возможного проскока в условиях длительной экспозиции. Для определения полярных соединений в качестве сорбента в дозиметрах используют силикагель [58].

Дозиметры типа СМ (сорбент — мембрана). В дозиметрах этого типа мембрана является барьером для твердых и жидких сорбентов, ограничивающим отрицательное влияние изменений параметров воздуха в рабочей зоне. Она должна быть устойчива к влаге (не набухать) и химическим веществам, поглощаемым из воздуха, и не подвергаться электризации в процессе диффузии. Важны также равномерная толщина и пористость мембраны. Размеры пор должны быть такими, чтобы потеря поглощаемых веществ при диффузии не превышала 10%.

Во многих странах изготовляют мембраны с требуемыми параметрами. В случае их отсутствия необходимо экспериментальное определение скорости проникания вещества через мембрану. Универсальным материалом для изготовления мембраны служит силиконовая резина толщиной 0,013—0,025 мм [65, 76, 86—88], укрепленная на полиэфирной сетке. Проницаемость силиконовой резины, в отличие от других материалов, не зави-

сит от концентрации соединений, встречающихся в рабочей зоне. Диаметр микропор обычно составляет 0,1—1,0 мм. В качестве мембраны используют и другие материалы, например обеззоленные фильтры с красной лентой [89, 90] размером пор 1 мм.

В дозиметрах типа СМ применяют как абсорбцию в жидкости [65, 87, 102], так и адсорбцию на твердых адсорбентах [46, 62, 76]. Первые предназначены главным образом для определения неорганических соединений, действие их основано на цветных реакциях [91]. Дозиметры адсорбционного типа заполнены активным углем, зерненым или в прессованном виде (с пряжей, с полимерами или в виде таблеток) или другими адсорбентами, например порапаком Q [62]. В СССР разработан пассивный дозиметр ПД-1 типа СМ. В качестве адсорбционного слоя использован активный уголь БАУ с размером зерен 0,5—1,0 мм, промытый ацетоном, дистиллированной водой и прокаленный при 250°С в токе инертного газа, в качестве мембраны — обеззоленные фильтры с «красной лентой» [89, 90].

Дозиметры типа СДМ и СМД (сорбент — диффузор — мембрана). Устройства этого типа представляют собой самую усовершенствованную конструкцию дозиметра и наиболее часто применяемую на практике. В них максимально ограничено влияние вредных параметров окружающей среды. Они имеют постоянный сорбент.

За рубежом для определения большого числа органических соединений применяют дозиметры 5 М Organic Vapor Monitor (фирмы 3 М) [49, 53, 54, 82, 92, 93]. В качестве мембраны используют полипропиленовую пленку, отделенную от сорбента (прессованного угля) диффузором с тремя поперечными перегородками. После отбора проб мембрану снимают, на ее месте укрепляют воронку, через которую вводят раствор, таким образом дозиметр одновременно становится десорбционным сосудом. К этому типу дозиметров прилагают перечень значений постоянных проникания для 180 органических соединений, необходимых для расчета концентрации поглощенных соединений в воздухе. Этой же фирмой выпущен дозиметр с символом 3520, снабженный запасной секцией сорбента.

Аналогичный дозиметр с символом Gasbadge, но отличающийся только формой диффузора, изготовляет фирма Abcor. Конструкция диффузора позволяет заменять твердый адсорбент (в виде вкладок) на жидкий и обеспечивать таким образом анализ как органических, так и неорганических соединений [50, 51, 82, 94]. Описаны в литературе и другие дозиметры аналогичного типа [44, 61]. Дозиметр для определения диоксида азота содержит диффузор, заполненный осушителем [44]. Известны дозиметры с дополнительными элементами — слоями, устраняющими мешающее влияние сопутствующих веществ [95].

Дозиметры типа СМД применяют в основном для анализа органических растворителей. В качестве адсорбента используют гранулированный или прессованный уголь, мембраной служит обычно силиконовая резина. В подобного рода устройствах применяют два вида диффузоров: перфорированный и трубчатый [48, 76, 79, 96]. Примером дозиметра типа СМД может служить дозиметр Dif-Samp фирмы Daco [97]. Другие типы дозиметров описаны в работах [98—100].

Для определения паров бензола в пределах концентрации 3—25 ppm используют резиновый кружок толщиной 3,7 мм, выполняющий одновременно функцию сорбента и мембраны.

В дозиметрах для паров ртути активным элементом для их поглощения служит золотая фольга. В результате осаждения ртути образуется амальгама, изменяющая электрическое сопротивление фольги, величина которого пропорциональна концентрации ртути.

Для определения сероводорода разработан персональный пассивный дозиметр, состоящий из стеклянной трубки длиной 130 мм и внутренним диаметром 5 мм, в котором на расстоянии 70 мм помещена индикаторная бумага, импрегнированная солью свинца. При воздействии сероводорода индикаторная бумага изменяет окраску от белой до коричневой. Длина окрашенного отрезка бумаги, интенсивность окраски, а также продолжительность воздействия могут служить для пересчета на концентрацию сероводорода. Предел обнаружения от 0,5 до 150 ppm, точность $\pm 25\%$. Аналогичный дозиметр типа МСА описан в работе [101] для определения диоксида водорода. Бумагу, пропитанную индикаторным раствором фенолсульфонафталена, помещают в стеклянную трубку. В результате воздействия диоксида серы цвет индикаторной бумаги изменяется от красной до желтой. Длина окрашенной полосы пропорциональна концентрации диоксида серы.

1.8.1. Аналитические методы контроля, применяемые при пассивном отборе проб воздуха

Для определения веществ, поглощенных пассивными дозиметрами, применяют общеизвестные методы анализа воздуха. Методы должны отвечать требуемым критериям по специфичности, чувствительности и точности.

При анализе органических соединений наиболее целесообразно применять газовую хроматографию. Десорбцию поглощенных сорбентом соединений и хроматографический анализ проводят аналогично способам, применяемым при отборе проб активным методом, т.е. путем пропускания воздуха с помощью воздухозаборных устройств. Некоторые трудности связаны с опреде-

лением коэффициента десорбции особенно, если сорбент не гранулированный, а прессованный.

Коэффициент десорбции с угля определяют по методике, описанной в работе [102]. Возможно определение коэффициента десорбции путем помещения дозиметра в камеру с известной концентрацией определяемого соединения или путем испарения вещества с фильтровальной бумаги, помещенной в диффузионную часть дозиметра [93]. Описаны и другие способы установления коэффициента десорбции, например методом равновесия фаз; полученные результаты не отличаются от результатов, полученных при дозировании веществ в виде паров [43, 93] или внесения анализируемого соединения в сорбент в жидком состоянии [50].

1.8.2. Влияние окружающей среды на адсорбцию веществ в пассивном дозиметре

К факторам, влияющим на работу пассивных дозиметров, относят температуру, давление, влажность, движение воздуха, а также концентрацию определяемых веществ.

Температура. Температура воздуха является параметром рабочей среды, колебания которой не превышают области 0—40°С. Влияние температуры на работу дозиметра описано в работах [73, 81, 86, 87]. Изменение температуры может оказывать влияние на коэффициент диффузии, коэффициент проницаемости, скорости используемых цветных реакций, а также на сорбционную активность применяемых адсорбентов. На основании газовых законов коэффициент диффузии пропорционален $T^{3/2}$ (до 5°С), а затем возрастание температуры от 5 до 35°С вызывает соответствующее возрастание коэффициента диффузии на 16% [76].

Влияние изменения температуры на коэффициент проницаемости не установлено. Для винилхлорида коэффициент проницаемости не зависит от температуры в пределах 0—40°С [82], хлора и сероводорода в пределах 0—55°С [65].

Кинетика некоторых цветных реакций, используемых в пассивных дозиметрах для определения химических соединений, зависит от температуры, в результате чего могут получаться завышенные или заниженные результаты. Для определения аммиака [103] и оксидов азота [56] предложены корреляционные температурные коэффициенты. Влияние температуры на кинетику цветных реакций, используемых для определения диоксида серы [56], сероводорода [65] и хлора [104] не отмечено. При отборе проб пассивными дозиметрами адсорбируется значительно меньше веществ, чем при отборе традиционными способами, и риск повышения поглотительной способности твердого или жидкого сорбента минимален. В связи с этим повышение температуры не оказывает существенного влияния на сорбционные свойства используемого материала.

Давление. Атмосферное давление влияет на значение коэффициента диффузии и концентрацию определяемого соединения [82]. В условиях пониженного давления (0,1—0,9 кПа) в высших слоях атмосферы было отмечено слабое поглощение диоксида азота пассивными дозиметрами [105]. Однако в воздухе рабочей зоны такое низкое давление не встречается.

Влажность. Влажность воздуха не оказывает влияния на проникание химических соединений через мембрану. Это показано на примере хлорвинила [82] при относительной влажности 0—100%, циановодорода [65] при относительной влажности 0—90%, сероводорода [65] при влажности 0—99%, хлора [104] при влажности 0—97% и паров органических соединений [46] при влажности 13—95%. Относительная влажность влияет на работу диффузионных дозиметров, не имеющих мембраны или других защищенных элементов.

В условиях повышенной влажности происходит более быстрое насыщение сорбента. При повышении относительной влажности от 10 до 90% и 8-часовой экспозиции поглощение паров ацетона понижается в три раза [43]. Значительное понижение адсорбции при высокой влажности отмечено и для *н*-гексана. При относительной влажности 88% было отмечено отклонение в работе диффузионного дозиметра при определении фтороводорода [51]. Причиной явилось оседание влаги на стойках диффузора. Растворение фтороводорода в воде вызвало изменение диффузионного градиента концентрации определяемого соединения. При определении сероводорода с помощью пассивного дозиметра, в котором реакционный слой нанесен на пористый полимер [71], было отмечено заметное влияние повышенной влажности вследствие набухания полимера и изменения его структуры, а также изменения кинетики используемой цветной реакции.

Для исключения влияния влаги иногда в дозиметрах применяют осушители [44] или водоудерживающую ленту [56, 81].

Движение воздуха. На работу дозиметров типа СМ движение окружающего воздуха не оказывает влияния [48, 106]. Для диффузионных дозиметров типа СМД или СДМ опытным путем была установлена минимальная скорость движения воздуха 7,5 см/с. Выше этого значения она не влияет на работу дозиметра.

В работе [107] показано, что на рабочих местах при скорости движения воздуха от 25 до 40 см/с риск получения погрешности минимальный. Установлено отсутствие влияния скорости воздуха на определение фтороводорода в области 8—150 см/с [51] и паров ртути в области 25—125 см/с [100].

В дозиметрах для паров органических соединений диффузия не зависела от движения воздуха в пределах 17,5—150 см/с. При скорости движения воздуха ниже 17,5 см/с начиналось снижение диффузии [43].

В работе [61] показано влияние геометрических параметров дозиметров на поглощение органических растворителей при скорости от 25 до 500 м/с. При более длинных диффузорах диффузия не зависела от скорости движения воздуха.

Колебания концентраций. В реальных условиях концентрации химических веществ непостоянны. Мерой приспособления пассивных дозиметров к перемене концентрации является так называемое «Время ответа на изменение концентраций» или время, необходимое для того, чтобы скорость поглощения стала адекватной изменению концентраций в исследуемом воздухе.

В диффузионных дозиметрах мерой этой величины является среднее время пребывания частиц вещества в сфере диффузии. При линейном градиенте концентраций внутри диффузора от нуля у поверхности сорбента до концентрации, равной атмосферной при входе в диффузор, соответствующее время T составляет несколько секунд и может быть вычислено по уравнению:

$$T=L^2/(2D). \qquad (1.13)$$

Для проницаемых дозиметров расчет этого времени затруднен из-за сложности получения точных значений толщины мембраны и коэффициента диффузии в материале мембраны. Поэтому его устанавливают экспериментально [61, 76]. В работе [54] показано, что время выравнивания концентраций в пассивных дозиметрах на трихлорэтилен составило 6 мин. С работой дозиметра в условиях переменных концентраций связана еще одна проблема. В случае, если наряду с химическим соединением адсорбируется влага или если после высоких концентраций наступает период низких концентраций определяемого соединения, становится возможной обратная диффузия, т.е. десорбция веществ. Описаны случаи потери поглощенного метилхлороформа при хранении дозиметра в атмосфере чистого воздуха [108]. В то же время установлена прочная адсорбция метиленхлорида, акрилонитрила и бензола [43] или винилхлорида [82].

Примеси. При поглощении пассивными дозиметрами нескольких веществ возможен проскок в области высоких концентраций [109]. Значения коэффициентов диффузии и скорости поглощения веществ не изменяются [43]. Совместное присутствие веществ может оказать влияние на значения их коэффициентов десорбции.

1.8.3. Установление скорости поглощения вещества пассивными дозиметрами

Дозиметры типа СМ (сорбент — мембрана). Для пассивных дозиметров типа СМ, в которых диффузия частиц вещества из анализируемого воздуха происходит путем проникания через мембрану согласно градиенту концентраций, скорость поглощения

устанавливают экспериментальным путем. Для этой цели используют камеры статического или динамического типа со следующими контролируемыми параметрами: температура, скорость движения воздуха, концентрация вещества.

На рис. 1.11 представлена схема экспериментальной камеры статического типа. Камера представляет собой емкость на 800 л со стеклянными гранями. На верхней крышке камеры укреплен вентилятор (малый) для поддержания постоянной скорости движения воздуха от 0 до 2,5 м/с при работе пассивных дозиметров. На нижней крышке укреплен другой вентилятор (большой) для перемешивания вещества в начале опыта. В боковой стенке камеры (справа) имеются два отверстия. В одно вставляют термометр, в другое стеклянную трубку, к которой присоединяют сорбционную трубку длиной 7 см, диаметром 3 мм с активным углем для отбора проб воздуха из камеры с помощью аспирационного устройства. Такой отбор необходим для установления концентрации вещества в камере. В нижней боковой стенке камеры справа имеется вдвижная подложка с пассивными дозиметрами.

Установление скорости поглощения вещества пассивными дозиметрами происходит по следующей схеме. В камеру через боковое отверстие *6* вводят 1—2 мкл вещества микрошприцем, включают нижний вентилятор на 5 мин для перемешивания воздуха с испаряющимся веществом. По истечении времени вентилятор *4* отключают и включают вентилятор *3* для поддержания постоянной скорости движения воздуха. В камеру вдвигают подложку с пассивными дозиметрами (6 шт.), и одновременно начинается отбор пробы воздуха на сорбционные трубки с углем со скоростью 0,5 л/мин в течение 5 мин. Отбор осуществляется через каждый час в течение 4 ч. Таким образом, в течение эксперимента отбирают 4 пробы. По окончании опыта пассивные дозиметры из камеры извлекают, и отбор проб в сорбционные трубки прекращается.

Для установления концентрации вещества в камере анализируют активный уголь, извлеченный из сорбционных трубок, методом газовой хроматографии или спектрофотометрическим, рекомендуемым для количественного определения анализируемого вещества.

Среднюю концентрацию вещества в камере $\bar{C}$ (мг/м^3) рассчитывают по формуле:

$$\bar{C}=m/\bar{V}, \qquad (1.14)$$

где m — масса вещества в сорбционной трубке, мкг; $\bar{V}$ — средний объем воздуха, пропущенный через сорбционную трубку, л.

Уголь, извлеченный из пассивных дозиметров, анализируют тем же методом, что и уголь из сорбционных трубок.

Скорость поглощения вещества пассивными дозиметрами V

(см^3/мин) вычисляют по формуле:

$$V=\bar{m}/(\bar{C}t), \qquad (1.15)$$

где $\bar{m}$ — средняя масса вещества на пассивном дозиметре, мкг; $\bar{C}$ — средняя концентрация вещества в камере, обнаруженная с помощью сорбционных трубок, мг/м^3; t — продолжительность эксперимента, мин (т.е. 240 мин).

Скорость поглощения веществ пассивными дозиметрами можно устанавливать в системе динамического типа. Схема системы представлена на рис. 1.12. Пассивные дозиметры по 6 штук помещают в камеры *1* и *2* и герметизируют систему. Анализируемое вещество в закрытом бюксе взвешивают на аналитических весах. Бюкс помещают в камеру *3* и снимают крышку. Воздух через систему пропускают со скоростью 240 л/ч.

Для определения концентрации вещества в системе с помощью микрошприца через каждые 20 мин отбирают пробу воздуха из камер *1* и *2* над пассивными дозиметрами путем прокола резинового шланга. В случае применения метода газовой хроматографии пробы вводят в испаритель хроматографа и анализируют в условиях, разработанных для данного конкретного вещества.

По истечении времени эксперимента 4 ч бюкс с веществом из камеры *3* вынимают, плотно закрывают крышкой и взвешивают на аналитических весах. По разности взвешиваний бюкса с веществом до и после опыта можно рассчитать концентрацию вещества C (мг/м^3) в течение всего опыта по формуле:

$$C=m \cdot 1000/960, \qquad (1.16)$$

где m — разность двух взвешиваний, мкг; 960 — объем воздуха, пропущенного через систему за 4 ч, л.

Определив содержание вещества, поглощенного пассивными дозиметрами, можно рассчитать скорость поглощения по уравнению (1.15).

Пассивные дозиметры СД (сорбент — диффузор). Для дозиметров этого типа, в которых частицы вещества поглощаются за счет диффузии через стабильный слой воздуха внутри диффузора, скорость можно устанавливать двумя путями. В дозиметрах данного типа скорость поглощения вещества k соответствует величине DA/L (см. с. 43). Если известны коэффициент

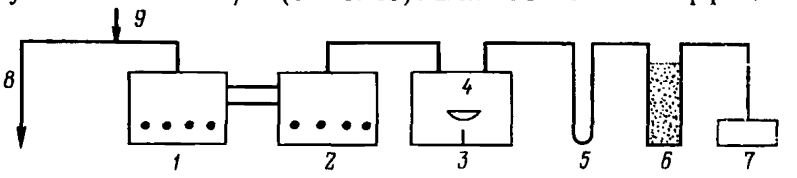


Рис. 1.12. Схема экспериментальной системы динамического типа:

1,2 — камеры с пассивными дозиметрами вместимостью 5—10 л; *3* — камера вместимостью 5—10 л; *4* — открытый бюкс; *5* — реометр; *6* — очистительное устройство; *7* — аспирационное устройство; *8* — сброс в вытяжной шкаф; *9* — место отбора проб шприцем путем прокалывания резиновой трубки

диффузии анализируемого вещества D и значения геометрических параметров диффузора (поверхность поперечного разреза пути диффузии A и длина диффузионного пути L, которые легко могут быть измерены), скорость поглощения может быть рассчитана по формуле $k=DA/L$.

Если коэффициент диффузии неизвестен, его устанавливают экспериментальным путем в камерах статического и динамического типа. Для этого проводят 4-часовой эксперимент по описанной выше схеме, например в камере статического типа. Устанавливают среднюю концентрацию вещества в камере C (в мг/м^3) с помощью отбора проб на сорбционные трубки с углем. Определяют среднюю массу вещества, поглощенного пассивными дозиметрами (в мкг). Измеряют поверхность поперечного разреза пути диффузии (в см^2) и длину диффузионного пути (в см).

Коэффициент диффузии рассчитывают по формуле:

$$\bar{C}=\bar{m}/(DK_{д}t), \text{ отсюда } D=\bar{m}/(\bar{C}K_{д}t), \qquad (1.17)$$

где $\bar{C}$ — средняя концентрация вещества в камере, мг/м^3; $\bar{m}$ — средняя масса вещества, поглощенного пассивными дозиметрами, мкг; D — коэффициент диффузии; $K_{д}$ — константа диффузора (отношение A/L), см; t — продолжительность эксперимента, мин.

1.9. РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ

В соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.016—79 объем воздуха, аспирированного при отборе проб, приводят к нормальным условиям: температура 293 К (20°С), барометрическое давление 101,33 кПа (760 мм рт. ст.) по формуле

$$V=V_t(273+20)P/[(273+t)101{,}33]=V_tK, \qquad (1.18)$$

где V_t — объем воздуха, измеренный при t (°С) и давлении P.

Для упрощения расчетов пользуются коэффициентами K (Приложение 2), вычисленными для температур в пределах от 6 до 40°С и давлении от 97,33 до 104,0 кПа (730—780 мм рт. ст.).

В сборниках методических указаний по методам определения вредных веществ и во многих практических руководствах по санитарной химии в составе приложений имеются таблицы коэффициентов пересчета объема воздуха. Значения коэффициентов в этих таблицах приведены с точностью до четвертого знака для температур от 5 до 40°С с интервалом 1°С и давлений от 730 до 780 мм рт. ст. с интервалом 2 мм рт. ст. Однако нет практической необходимости в столь многозначных и слишком подробных таблицах, так как максимальная погрешность четырехзначных коэффициентов составляет всего лишь $\pm 0{,}006\%$. В связи с этим в «Руководстве по контролю загрязнения атмосферы» [34] в подобной таблице коэффициенты вычислены с точностью

до второго знака для температур и давлений с интервалом в 5 ед. Погрешность цифр этой упрощенной таблицы достигает ±2% и может несколько возрасти при вычислении коэффициентов для промежуточных значений P и t.

В данном руководстве с учетом требования ГОСТ 12.1.005—88 приведены коэффициенты пересчета объема газа (воздуха) к условиям 20°С и 101,33 кПа, вычисленные с точностью до третьего знака для четных значений температур от 6 до 40°С и давлений 97,33—104 кПа с интервалами в 1,33 ед. Погрешность определения коэффициента K для любых температур и давлений в указанных выше пределах не превышают ±0,2%.

При отборе проб в поглотительные сосуды или на твердые сорбенты с последующей десорбцией газов или паров в жидкие среды, а также при экстрагировании веществ из адсорбента или аналитического фильтра каким-либо растворителем концентрацию вещества C (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C=mV_0/(V_1V), \qquad (1.19)$$

где m — масса вещества, найденная в анализируемом объеме пробы, мкг; V_0 — общий объем пробы, мл; V_1 — объем пробы, взятой для анализа, мл; V — объем аспирированного воздуха, приведенный к нормальным условиям (20°С, 101,33 кПа), л.

Если для анализа берут всю пробу, формула расчета упрощается:

$$C=m/V. \qquad (1.20)$$

При поглощении вещества в несколько последовательно соединенных поглотительных сосудов и раздельном анализе их содержимого результаты суммируют или же определяют общее содержание вещества во всей пробе и концентрацию (в мкг/л или мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C=m/V. \qquad (1.21)$$

При отборе проб на аналитические фильтры и гравиметрическом окончании анализа концентрацию пыли (в мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C=m\cdot 1000/V, \qquad (1.22)$$

где m — масса пыли на фильтре, мг; V — объем аспирированного воздуха, приведенный к нормальным условиям (20°С, 101,33 кПа), л.

При определении в воздухе фиброгенных пылей требуется определение процентного содержания токсичного компонента в исследуемой пыли. В этом случае расчет (в %) проводят по формуле:

$$C=m_1\cdot 100/m, \qquad (1.23)$$

где m_1 — масса компонента в пробе пыли, найденная путем химического анализа, мг; m — масса пыли на фильтре, мг.

Если проба воздуха отобрана в газовую пипетку, бутыль или шприц, расчет концентрации ведут с учетом объема с поправкой на температуру и давление воздуха в точке отбора пробы.

Автоматические и полуавтоматические анализаторы, применяемые для контроля взрывоопасных газов и паров, иногда дают возможность получить сведения о содержании веществ в объемных процентах.

В иностранной периодической литературе концентрации вредных веществ указывают обычно в ppm или ppb. Зарубежная газоаналитическая аппаратура градуирована также в размерности миллионных ppm или миллиардных ppb долей по объему. В связи с этим возникает необходимость пересчета объемных долей на концентрации, выраженные в мг/м^3, с учетом условий: температуры 293 К (20°С) и давления 101,33 кПа (760 мм рт. ст.).

В табл. 1.15 приведены формулы пересчета концентраций газов и паров одной размерности в другую.

Концентрацию рассчитывают по уравнению:

$$b=aF, \qquad (1.24)$$

где F — фактор пересчета.

Таблица 1.15. Формулы пересчета концентраций паров и газов

Исходная концентрация	мг/л	мг/м^3	% (объемн.)	ppm	ppb
мг/л (г/м^3)	1	10^3	$\frac{22,4}{M}$	$\frac{22,4}{M}\cdot 10^4$	$\frac{22,4}{M}\cdot 10^7$
мг/м^3 (мкг/л)	10^{-3}	1	$\frac{22,4}{M}\cdot 10^3$	$\frac{22,4}{M}\cdot 10$	$\frac{22,4}{M}\cdot 10^4$
% (объемн.)	$4,2\cdot 10^{-1}M$	$4,2\cdot 10^{-2}M$	1	10^4	10^7
ppm (см^3/м^3)	$4,2\cdot 10^{-5}M$	$4,2\cdot 10^{-2}M$	10^{-4}	1	10^3
ppb (мм^3/м^3)	$4,2\cdot 10^{-8}M$	$4,2\cdot 10^{-5}M$	10^{-7}	10^{-4}	1

Примечание: a — значение концентрации в исходной размерности; b — то же, в искомой размерности; M — молекулярная масса вещества, г/моль.

Фактор пересчета находят по месту пересечения строки исходной концентрации с графой искомой размерности.

Пользование таблицей поясняется следующими примерами.

Требуется пересчитать концентрации:

1. 20 ppm метана (M=16,04) на мг/м^3:

$$b=a\cdot 4,2\cdot 10^{-2}M=20\cdot 4,2\cdot 10^{-2}\cdot 16=14,1 \text{ мг/м}^3;$$

2. 0,2% диоксида серы (M=64,06) на мг/л:

$$b=a\cdot 4,2\cdot 10^{-1}M=0,2\cdot 0,42\cdot 64=5,6 \text{ мг/л};$$

3. 0,01 мг/л диэтилртути (M=258,7) на ppm:

$$b=a\cdot \frac{22,4}{M}\cdot 10^4=1\cdot 10^{-2}\frac{22,4}{258,7}\cdot 10^4=10,2 \text{ ppm}.$$

Формулы расчета результатов измерений при хроматографических методах анализа и некоторых других физических способах исследования состава вещества приведены непосредственно в тексте самих методик.

Расчет концентраций при приготовлении стандартных растворов. Стандартные растворы готовят из химических реактивов квалификации чда, хч или осч (особой чистоты), имеющих этикетки с указанием содержания основного вещества, допустимых примесей и даты выпуска. Раствор готовят из рассчитанной массы вещества (g, мг) растворением в определенном объеме указанной в методике жидкой среды (V, мл). Навеску вещества в бюксе взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого знака и переводят в мерную колбу через воронку, вставленную в горло колбы, после чего бюкс тщательно промывают растворителем.

Жидкие вещества вводят в мерную колбу, предварительно заполненную примерно на 1/3 растворителем.

Жидкость дозируют в колбу по каплям таким образом, чтобы реактив попадал в растворитель, не касаясь стенок горла сосуда.

Массу внесенного вещества определяют по разности между массой колбы до и после дозирования жидкости.

Добившись полного растворения навески исходного вещества или дозы жидкости, объем раствора доводят до метки и тщательно перемешивают.

Содержание вещества в единице объема стандартного раствора C (мг/мл) вычисляют по формуле:

$$C=gm/(Vf), \tag{1.25}$$

где m — масса растворенного вещества, мг; V — объем мерной колбы, мл; f — фактор пересчета.

Фактор пересчета f вычисляют с учетом молекулярной массы исходного вещества M и стехиометрической доли.

Для построения градуировочных графиков удобнее пользоваться стандартными растворами, содержащими целочисленные значения единиц массы (мг, мкг) в единице объема раствора. Навеску (в мг), необходимую для получения заданной концентрации, подсчитывают по формуле:

$$m=CVf. \tag{1.26}$$

Пример. Требуется приготовить стандартный раствор с содержанием Cr^{VI} 0,1 мг/мл для определения оксида хрома (Cr_2O_3) по Методическому указанию № 1598—77 (сборник методических указаний, вып. XIV. С. 108).

Раствор готовят из перекристаллизованного бихромата калия (M=294,22) в мерной колбе вместимостью 250 мл. Атомная масса (A) хрома 52,01. Определяем фактор пересчета:

$$f=m/2A=294,22/2\cdot 52,01=2,828, \tag{1.27}$$

$$m=CVf=0,1\cdot 250\cdot 2,828=70,7 \text{ мг}.$$

Для определения содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны Минздравом СССР утверждены Методические указания, которые опубликованы в виде отдельных сборников. Перечень Методических указаний представлен в Приложении 3.

Глава 2

АППАРАТУРА ДЛЯ ОТБОРА ПРОБ ВОЗДУХА

Наличие сравнительно малых количеств вредных веществ в воздухе рабочей зоны и их различное агрегатное состояние (газы, пары, пыль, аэрозоли) обусловливают особые требования к отбору проб. Уровень и качество средств, применяемых для отбора проб при определении концентраций вредных веществ в воздухе, — важные факторы, обеспечивающие необходимую точность выполняемых определений [110].

Самым простым способом отбора пробы является пропускание воздуха с помощью побудителя расхода со скоростью, регистрируемой расходомерным устройством (реометр, ротаметр, газовые часы) через накопительный элемент (поглотительный сосуд, концентрационная трубка, фильтр и т.п.). Для удобства отбора проб в производственных условиях широко применяют аспирационные устройства, включающие побудитель расхода и расходомерное устройство и позволяющие отбирать вещества в различном агрегатном состоянии.

Аспирационные устройства подразделяют [111] в зависимости от следующих факторов:

1) от расхода воздуха — на малорасходные и высокорасходные;

2) от источника энергии — на сетевые, аккумуляторные, универсальные и ручные;

3) от объекта отбора проб — на устройства для газовых и аэродисперсных примесей;

4) от степени автоматизации программы работ — на аспираторы ручного управления, при использовании которых начало и режим отбора пробы фиксируются оператором, полуавтоматические, работа которых прекращается по достижении заданного времени или объема протянутого воздуха, автоматические, работающие без вмешательства оператора;

5) от количества одновременно отбираемых проб — на одноканальные и многоканальные;

6) от условий эксплуатации — на стационарные, переносные, а также индивидуальные пробоотборники.

Изложенное свидетельствует о многообразии аспирационных устройств, поэтому целесообразно рассмотреть входящие в их состав побудители расхода и расходомерные устройства.

2.1. ПОБУДИТЕЛИ РАСХОДА

Составной частью аспирационных устройств являются побудители расхода. Номенклатура используемых побудителей расхода весьма разнообразна и выбор ее зависит от конкретных условий применения.

В аспирационных устройствах для отбора проб воздуха рабочей зоны используют [112] ротационные воздуходувки и диафрагменные насосы. Ротационные воздуходувки отличаются малыми габаритами и массой, которые меньше, чем у аналогичных поршневых насосов. В корпусе воздуходувки вращается ротор со вставленными в пазы лопастями, которые при вращении ротора прижимаются к внутренним стенкам корпуса и обеспечивают всасывание воздуха. Применение ротационных воздуходувок весьма ограничено в связи со сложностью регулирования производительности в широких пределах, кроме того, они создают сильный шум при работе.

Простыми и экономичными побудителями расхода воздуха являются диафрагменные насосы. В простейшем виде такой насос подобен поршневому насосу, в котором поршень заменен пульсирующей диафрагмой. Единственными движущимися деталями, находящимися в соприкосновении с перекачиваемой средой, являются диафрагма и клапаны. В связи с простой конструкцией и отсутствием быстроизнашивающихся деталей диафрагменные насосы наиболее надежны в эксплуатации. По основным технико-экономическим показателям (масса, рабочее давление, производительность) диафрагменные насосы превосходят широко распространенные плунжерные и поршневые насосы или находятся на их уровне. Стоимость их ниже стоимости поршневых насосов.

Диафрагменные насосы более долговечны в эксплуатации, так как срок службы диафрагм намного превышает эксплуатационные данные уплотняющих элементов поршневых насосов. Привод диафрагм осуществляется гидравлическим, пневматическим или механическим способами. Положительным качеством диафрагменных насосов является малый уровень шума, который они производят при работе. Они просты в изготовлении и ремонте, надежны, позволяют регулировать расход изменением производительности. Недостатком диафрагменных насосов считают пульсацию давления, которой сопровождается их работа. Однако при частоте этих пульсаций порядка 50 Гц они не могут оказать отрицательного влияния на расходомерное устройство вследствие инерционности последнего. Снизить частоту пульсации можно включением демпфирующего объема между мембранным насосом и остальной частью схемы аспирационного устройства.

Некоторые из выпускаемых отечественной промышленностью побудителей расхода являются составной частью газоанализаторов [113]. Побудители расхода предназначены для транс-

портировки пробы газа в системах газового анализа. Газ должен быть очищен от примесей, иметь температуру от 273 до 323 К (от 5 до 50°С), относительную влажность до 80%.

Побудитель расхода ПМВ-1-0406 является мембранным насосом с электровибрационным приводом, производительность 180 л/ч, питание от сети переменного тока, масса 1,5 кг.

Побудитель расхода газа ПРГ-2Б также представляет собой мембранный насос с электровибрационным приводом и стабилизатором расхода газа, производительность 10, 12, 25, 62 л/ч, питание от сети переменного тока, масса 1,6 кг.

Побудитель расхода ПМЭ-1-0406 представляет собой двухкамерный мембранный насос с приводом от электродвигателя постоянного тока. При работе побудителя вращательное движение электродвигателя посредством эксцентрика и тяги преобразуется в возвратно-поступательное движение мембранного насоса. Конструкция побудителя позволяет транспортировать два потока различных газов. Производительность прибора 60 л/ч, масса 0,3 кг.

Побудитель расхода ПМЭ-2-1006 представляет собой двухкамерный мембранный насос с приводом от электродвигателя переменного тока. Конструкция побудителя позволяет транспортировать два потока газа, производительность 60 л/ч, питание от сети переменного тока, масса 1,5 кг.

Побудитель расхода ПМЭ-3-4025 является двухкамерным мембранным насосом с приводом от электродвигателя переменного тока, транспортировка газа осуществляется через два потока, производительность 250 л/ч, масса 4,5 кг.

Побудитель расхода ПМП-2-4025 — двухкамерный мембранный насос двойного действия с раздельными входами и выходами, приводимый в действие пневмогенератором. Конструкция позволяет транспортировать два потока различных газов, производительность 300 л/ч, давление воздуха питания 98,1 кПа, масса 1,5 кг.

Побудители расхода ПЭП-3-4015 и ПЭП-5-4025 (в обычном, экспортном и тропическом исполнениях) предназначены для транспортировки пробы газа через датчики газоанализаторов. Принцип действия — протягивание газа с помощью разрежения, создаваемого в области питающего сопла вытекающей из него струей сжатого воздуха. Производительность ПЭП-3-4015 от 150 до 400 л/ч, давление воздуха питания 140 кПа, расход воздуха питания 1,2 $м^3$/ч, масса 0,06 кг. Производительность ПЭП-5-4025 от 250 до 600 л/ч, давление воздуха питания 140 кПа, расход воздуха питания 2,5 $м^3$/ч, масса 0,06 кг.

2.2. РАСХОДОМЕРЫ

Расходом вещества обычно называют массу или объем вещества, проходящие через определенное сечение канала в единицу времени. Приборы или комплекты приборов, определяющие расход вещества в единицу времени, называют расходомерами. Расходомер может быть снабжен счетчиком, показывающим массу или объем вещества, прошедшего через прибор за какой-либо промежуток времени.

В зависимости от принципа действия расходомеры можно разделить на следующие группы: переменного перепада давления; постоянного перепада давления [114].

В основу принципа действия расходомеров переменного перепада давления положено измерение перепада давления на местном сужении (сопротивлении), введенном в поток. При протекании вещества через сужение средняя скорость потока увеличивается, и часть потенциальной энергии давления переходит в кинетическую энергию. В результате статическое давление потока после сужения уменьшается, т.е. возникает перепад давления. Если измерить давление до сужения и непосредственно за ним, то разность давлений будет зависеть от скорости потока, а следовательно, и от расхода.

В комплект расходомера переменного перепада давления входят сужающее устройство, дифференциальный манометр (дифманометр) и вторичный прибор для передачи результатов на расстояние. В качестве сужающих устройств применяют нормальные диафрагмы, сопла, сопла и трубы Вентури, сегментные диафрагмы и др. Дифманометры, предназначенные для измерения расхода, делятся по принципу действия на поплавковые, колокольные, мембранные, сильфонные, кольцевые и др.

Принцип действия расходомеров постоянного перепада давления основан на зависимости от расхода вещества вертикального перемещения тела (поплавка), изменяющего при этом площадь проходного отверстия прибора так, что перепад давления по обе стороны поплавка остается постоянным. Из этого типа расходомеров наибольшее распространение получили ротаметры и поплавковые расходомеры. Ротаметры — расходомеры с поплавком, перемещающимся вдоль длинной конической трубы [115]. При изменении положения поплавка проходное сечение между ним и внутренней стенкой конической трубки изменяется, что ведет к изменению скорости потока в проходном сечении, а следовательно, к изменению перепада давления на поплавок. Перемещение поплавка продолжается до тех пор, пока перепад давлений не станет равным массе поплавка. Каждому значению расхода среды, проходящему через ротаметр при определенной плотности и кинематической вязкости, соответствует вполне определенное положение поплавка.

Для поплавковых расходомеров характерен поплавок обыч-

Таблица 2.1. Характеристика ротаметров [114, 115]

Тип ротаметра	Верхний предел измерения, $м^3/ч$	Габариты, мм	Масса, кг (не более)
РМ-0,04 ГУЗ РМ-0,06 ГУЗ	0,040 0,063	280×24×24	0,131
РМ-0,25 ГУЗ РМ-0,4 ГУЗ РМ-0,63 ГУЗ	0,25 0,40 0,63	360×24×24	0,300
РМ-1 ГУЗ РМ-1,6 ГУЗ	1,0 1,6	410×32×32	0,455
РМ-2,5 ГУЗ РМ-4 ГУЗ РМ-6,3 ГУЗ	2,5 4,0 6,3	455×95×95	2,400
РМ-10 ГУЗ РМ-16 ГУЗ	10,0 16,0	590×105×105	3,200
РМ-25 ГУЗ РМ-40 ГУЗ	25,0 40,0	690×160×160	6,600
РМ-А-0,1 ГУЗ РМ-А-0,16 ГУЗ РМ-А-0,25 ГУЗ РМ-А-0,063 ГУЗ	0,10 0,16 0,25 0,063	160×35×40	0,280
РС-3а	0,063 0,1 0,16 0,25	160×30×40	—
РСС-0,4 ГУЗ РСС-0,63 ГУЗ РСС-1,00 ГУЗ	0,4 0,63 1,00	∅30×390	—
РСС-4 ГУЗ РСС-6,3 ГУЗ РСС-10 ГУЗ	4,0 6,3 10,0	∅43×485	—
РСС-25 ГУЗ РСС-40 ГУЗ	25,0 40,0	∅120×640	—

ной конической формы, перемещающийся внутри отверстия. Их характерными особенностями являются дистанционная (электрическая или пневматическая) передача положения поплавка, незначительный ход поплавка, обычно не превосходящий его диаметр. Отечественной промышленностью выпускаются ротаметры для измерения расхода, их технические характеристики приведены в табл. 2.1.

Для измерения количества протягиваемого воздуха используют газовые счетчики, например газовый барабанный ГСБ-400 с жидкостным заполнителем. Его пропускная способность от 20 до 600 $м^3/ч$, погрешность измерения 1%, масса — 7 кг.

2.3. АСПИРАЦИОННЫЕ УСТРОЙСТВА

Для отбора проб воздуха во взрывобезопасных помещениях при определении вредных веществ используют в основном электроаспиратор модели М-822 [116, 117]. Это один из первых отечественных аспираторов, получивший распространение при контроле воздушной среды. Основными достоинствами данного электроаспиратора являются простота конструкции, малые габариты, удобство в эксплуатации. Это переносной прибор с ручным способом регулирования расхода и неавтоматической программой работы, предназначенный для многоканального аспирационного отбора проб воздуха.

Все узлы аспиратора, смонтированные на металлическом шасси с панелью, заключены в кожух. Для защиты панели от повреждений при транспортировке и хранении имеется съемная крышка. На передней панели аспиратора расположены четыре ротаметра и ручки вентилей ротаметров для регулирования скорости отбора пробы, а также некоторые электроэлементы (тумблеры, клапаны, гнездо предохранителя и др.). На шасси укреплены электродвигатель, воздуходувка ротационного типа и шланги для соединения ротаметров с воздуходувкой. Аспиратор позволяет вести отбор проб одновременно по четырем каналам с регулированием скорости отбора пробы по каждому каналу раздельно.

Аспиратор обеспечивает отбор двух проб со скоростью 0,1—1 $дм^3$/мин и двух проб со скоростью 1—20 $дм^3$/мин. Разрежение, создаваемое воздуходувкой, не ниже 4 кПа. Габариты аспиратора не более 240×210×190 мм, масса 8 кг.

К недостаткам аспиратора относят низкую степень автоматизации работы, требующей от оператора непрерывного контроля за работой прибора; относительно малую производительность при длительном отборе проб. Главный недостаток электроаспиратора модели 822 состоит в том, что он не обеспечивает необходимой точности измерений фактического расхода воздуха, что приводит к увеличению погрешностей определения концентраций вещества. Это обусловливается отличием условий эксплуатации от условий градуировки используемых при аспирации ротаметров вследствие подключения к ним накопительных элементов, создающих неодинаковые и нестабильные сопротивления при одном отборе. Расход воздуха при отборе проб зависит не только от положения вентиля, регулирующего подачу, но и от давления на входе ротаметра, где создается дополнительное разрежение за счет подключения накопительных элементов. Это вызывает увеличение объема воздуха, проходящего через ротаметр, и приводит к изменениям показаний расходомера, который не соответствует фактическому потоку воздуха при отборе проб [110].

Погрешность устройства в зависимости от сопротивления

накопительного элемента, включенного в тракт аспирации перед ротаметром, составляет от 15 до 30% и более.

При использовании агрессивных жидких поглотительных растворов пары и аэрозоли этих веществ увлекаются по ходу аспирации из поглотительных сосудов в систему ротаметра и увеличивают систематические погрешности аспиратора на 30—60%. При этом не исключена возможность попадания поглотительного раствора в систему аспиратора, что влечет за собой его разборку и чистку.

У аспиратора отсутствует метрологическое обеспечение, кроме того, необходимо подключать его к электросети, что делает невозможным его применение для контроля воздуха во взрывоопасных помещениях и для отбора проб на открытых удаленных площадках.

Мукачевским заводом комплектных лабораторий выпускаются аспирационные устройства типа ЭА, предназначенные для работы во взрывобезопасных помещениях. Аспираторы метрологически обеспечены [118].

Электроаспиратор ЭА-1 состоит из аспирационного блока, блока управления и штатива. Основная допустимая приведенная погрешность измерения расхода воздуха ±10%. Имеет четыре канала отбора проб при диапазоне измерения расхода воздуха в каждом канале 0,25—5 л/мин. Максимальный перепад давления не менее 14 кПа, цикл работы повторно-кратковременный: рабочий период 20 мин, перерыв 30 мин. Питание от сети переменного тока: напряжение 220 В, частота 50±1 Гц, потребляемая мощность не более 500 В·А, габариты аспиратора 340××400×420 мм, штатива 225×270×350 мм, масса не более 25 кг.

Электроаспиратор типа ЭА-1А состоит из аспирационного блока, блока зарядки аккумуляторов, штатива, треноги, защитных трубок и вспомогательного оборудования. Имеет 4 канала отбора проб с суммарным расходом воздуха не менее 8 л/мин, режим работы проб 20—40 мин. Питание от источника постоянного тока напряжением 12 В, потребляемая мощность не более 50 В·А, габариты электроаспиратора 270×230×230 мм, блока зарядки 510×450×300 мм, блока аккумуляторов 300×260××280 мм. Масса электроаспиратора 9 кг, блока зарядки 24 кг, блока аккумуляторов 23 кг.

Электроаспиратор ЭА-2, предназначенный для отбора проб пыли, состоит из аспирационного блока и побудителя расхода воздуха. Основная допустимая приведенная погрешность измерения объема пробы воздуха ±6%, максимальный перепад давления не менее 12 кПа, максимальный расход воздуха не менее 250 и не более 300 л/мин. Режим работы повторно-кратковременный: рабочий период 20 мин, перерыв 30 мин, питание от сети переменного тока напряжением 220 В, частота 50 Гц, потребляемая мощность не более 1300 В·А. Габариты аспирацион-

ного блока 295×490×815 мм, побудителя расхода 320×320××360 мм, масса не более 43 кг.

Электроаспиратор типа ЭА-2С, предназначенный для отбора проб пыли, имеет один канал для отбора проб воздуха. Расход воздуха не менее 100 л/мин, режим работы в течение суток непрерывный и циклический. Питание осуществляется от сети переменного тока напряжением 220 В, потребляемая мощность не более 1,2 кВ· А.

Электроаспиратор типа ЭА-3, предназначенный для отбора проб пыли, состоит из шкафа с установленным на нем фильтродержателем и блока аспирации, помещенного в шкаф. Имеет один канал отбора проб воздуха, номинальный расход 0,6 $м^3$/мин. Режим работы непрерывный или циклический (в автоматическом режиме) в течение суток, обслуживание периодическое одним сотрудником, максимальная продолжительность цикла в автоматическом режиме 8 ч. Габариты не более 1200×1200××2000 мм, масса не более 350 кг.

Воздухоотборник «Компонент» — первая отечественная установка автоматического отбора проб воздуха в течение суток с косвенной стабилизацией расхода [111]. «Компонент» состоит из стойки с установленными в ней поглотительными сосудами и размещенными внутри нее газовыми магистралями и устройствами задания, обеспечения и контроля режима отбора проб. Имеет 4 канала отбора проб, продолжительность цикла составляет от 5 до 24 ч, расход по одному каналу 0,25—6 $дм^3$/мин, предел допустимого значения погрешности дозируемого объема 5%. Габариты 590×540×1090 мм, масса 100 кг.

При контроле воздуха рабочей зоны широко используют приборы незаводского изготовления [13, 110].

Переносные пробоотборники типа «Малыш» состоят из держателя для фильтров, двухступенчатой турбины, ротаметра и реостата. Питание осуществляется от источника постоянного тока в пробоотборнике «Малыш-1» и от источников переменного или постоянного токов в «Малыш-2».

Пробоотборник аэрозолей ППА позволяет аспирировать одну пробу воздуха со скоростью 5 $дм^3$/мин через фильтр. Скорость аспирации регулируется вентилем по показаниям ротаметров. Питание от электросети и от батарей. Прибор удобен при переноске, масса 2,5 кг.

Автоматический эжекторный аспиратор АЭРА позволяет одновременно отбирать четыре пробы воздуха со скоростью 0,1—20 $дм^3$/мин. Продолжительность отбора пробы определяется секундомером, действующим автоматически при включении и выключении аспиратора. Воздух протягивают с помощью эжекторного устройства, аспиратор снабжен баллоном сжатого воздуха вместимостью 2 л. Масса прибора 7,7 кг.

Аспиратор АЭР-4 позволяет аспирировать воздух со ско-

ростью 1,2 м^3/ч в течение 5, 10; 15; 20 мин. Питание прибора от батареи.

Переносная ротационная установка ПРУ-4 [13] состоит из электромотора, ротационной воздуходувки, четырех сухих реометров. Диапазон измерений 0,1—3 и 2,0—25 дм^3/мин, имеет четыре канала, питание от электросети напряжением 220 В, масса 8,5 кг.

Устройство ОТВ состоит из корпуса, в котором смонтированы двигатель типа ДПМ, вакуумная камера, электромеханический счетчик времени, объемный расходомер воздуха с регулировочным вентилем [13]. Число одновременно отбираемых проб — 2 с объемным расходом 0—2 дм^3/мин, непрерывное время работы — не более 10 ч, питание от источника постоянного тока — 11—14 В, основная приведенная погрешность ±10%, масса прибора 3 кг.

Устройство СИУТ-502 состоит из корпуса, в котором смонтированы двигатель типа ДПМ, вакуумная камера, электромеханический счетчик времени, объемный расходомер воздуха с регулировочным вентилем [13]. В комплект устройства входит сменный штуцер для присоединения гибкого шланга к фильтродержателю. Позволяет производить отбор проб как за непродолжительный период времени, так и за полную рабочую смену. Число одновременно отбираемых проб — 1 с объемным расходом 0—10 дм^3/мин, непрерывное время работы не более 10 ч, питание от источника постоянного тока напряжением 11—14 В, погрешность ±10%.

Автоматический пробоотборник воздуха типа АПВ-1 [110] предназначен для автоматического отбора проб воздуха 100, 200, 600 дм^3 со скоростью не более 25 дм^3/мин. Масса аспирационного устройства не более 2 кг, погрешность измерения объема ±10%.

Электроаспиратор, описанный в работе [119], состоит из ротационной воздуходувки, четырех ротаметров, электродвигателя и выпрямительного устройства. В качестве электродвигателя использован двигатель постоянного тока типа МЭ-5 от привода стеклоочистителя автомашины ГАЗ-51А на минимальное напряжение 12 В. В зависимости от условий питание может осуществляться от аккумулятора напряжением 12 В. Аспиратор позволяет одновременно отбирать две пробы для определения пыли и две — для определения газа. Длительная эксплуатация предложенной модели при гигиенических исследованиях показала преимущества перед серийно изготовляемым прибором модели 822.

В ряде устройств использованы технические решения, позволяющие повысить представительность проб, увеличить производительность пробоотбора, расширить функциональные возможности пробоотборников.

Автоматическое пробоотборное устройство, применяемое для контроля воздуха как рабочих помещений, так и воздушного

бассейна городов, описано в работе [120]. Устройство обеспечивает постоянный объемный расход воздуха, протягиваемого побудителем расхода через поглотительный сосуд независимо от атмосферного давления, что снижает погрешность определения концентрации загрязнения до 5% при колебаниях атмосферного давления от 80 до 120 кПа и колебаниях гидравлического сопротивления поглотительного сосуда в пределах 1—10 кПа. В схеме устройства предусмотрено переменное пневмосопротивление, входы которого соединены с поглотительным сосудом, и диафрагма, соединенная с выходом этого пневмосопротивления. Изменение атмосферного давления (или гидравлического сопротивления поглотительного сосуда) компенсируется падением давления на переменном пневмосопротивлении: с увеличением атмосферного давления падение давления увеличивается, с уменьшением — уменьшается. Расход через диафрагму, а следовательно, и через поглотительный сосуд стабилизируется с точностью до 5%. Применение устройства позволяет повысить точность определения концентрации загрязнений в воздухе в 3—4 раза.

Пробоотборник [121], рекомендованный для контроля воздуха в производственных помещениях и контроля чистоты атмосферы, снабжен приводом в виде постоянного магнита, взаимодействующего с питаемой переменным током подвижной катушкой, совершающей возвратно-поступательное движение и перемещающей при этом мембрану, установленную в камере мембранного насоса. Засасываемый при движении мембраны воздух проходит в мембранную камеру через отверстия в корпусе катушки и магнитопроводе и охлаждает при этом катушку. Одновременное увеличение расхода всасываемого воздуха увеличивает производительность отбора в 1,7 раза.

Устройство для аспирационного отбора проб воздуха [122] в поглотительные сосуды для последовательного измерения содержания вредных веществ может быть использовано в системах контроля воздуха производственных помещений и территорий. С целью расширения функциональных возможностей и упрощения эксплуатации установлены пневмотумблеры и логический элемент, каждый из входов которого связан через пневмотумблер с линией подачи сжатого воздуха, а выход подключен к управляющему входу коммутатора.

Пробоотборное устройство [123] состоит из заборной емкости-сильфона, дно которого прикрепляется полукольцами к неподвижному основанию, а горловина к перемещающейся крышке с отверстием, через которое проходит пробка, укрепленная двумя полукольцами на держателе, соединенном со штоком, являющимся сердечником электромагнита. В момент отбора пробы электромагнит, втягивая сердечник, поднимает пробку. В сильфоне создается разрежение, обеспечивающее заполнение емкости воздухом. При отключении питания возвратная пружина

опускает пробку в горловину сильфона. Закрытый сильфон вместе с пробкой снимают с установки и отправляют на анализ. Крепление в виде полуколец упрощает смену сильфона. Устройство предназначено для использования в нестационарных условиях.

Эффективное устройство автоматического отбора [124] позволяет получать достоверные пробы. В устройстве установлены последовательно на линии подачи воздуха поглотительный сосуд с жидкостью, датчик расхода, побудитель расхода с пускателем реверсивного двигателя. С целью повышения эффективности в устройстве имеются датчики параметров окружающей среды, вычислительный блок, связанный своими входами с датчиками, множитель, подключенный к вычислительным блокам. Объем газовоздушной смеси, необходимой для пропускания через сосуд, записывается на интеграторе, куда поступают сигналы с датчика. При достижении заданного объема воздуха по сигналу датчика расхода интегратор воздействует на пускатель побудителя расхода и останавливает его. Экономический эффект от использования устройства до 50 тыс. руб. в год.

Электроаспиратор, описанный в работе [125], предложен с целью повышения точности отбора заданной пробы и уменьшения пульсаций в пневматических линиях. Диафрагменный микрокомпрессор выполнен двухкамерным и снабжен электромагнитными клапанами, установленными на всех линиях входа и сброса, а привод микрокомпрессора выполнен двухкатушечным электромагнитным, торцы сердечника привода связаны с соответствующей диафрагмой, при этом каждый выход системы регистрации количества продуваемого воздуха соединен с одной из катушек привода и с соответствующими электромагнитными клапанами. В устройстве обеспечивается синхронизация работы электромагнитного привода и электромагнитных клапанов, что обеспечивает синхронность работы диафрагменных камер и пневматических линий и повышает точность пробоотбора. Количество продуваемого воздуха определяется рабочим объемом диафрагменных камер.

Электроаспиратор, описанный в работе [126], содержит корпус, диафрагменный микрокомпрессор с электродвигателем, аккумуляторную батарею, систему регистрации количества пропускаемой пробы воздуха и индикаторную ампулу, снабженную подпружиненными шайбами с герметичным зажимом. Для повышения компактности конструкции и для автоматизации процесса пробоотбора и удобства эксплуатации прибор снабжен реле времени, соединенным с электродвигателем, а также устройством, сигнализирующим предельный разряд аккумулятора.

Устройство [127] для отбора проб пыли выполнено в виде полого цилиндра, в котором размещен шатун с поршнем, имеющим клапаны. Цилиндр снабжен реверсивным штоком с от-

верстиями и счетчиками числа прокачиваний поршня. При перемещении шатуна с поршнем вверх в подпоршневом пространстве образуется разрежение, и воздух засасывается через фильтр в прибор. При этом клапан закрывает каналы в поршне, препятствуя поступлению воздуха из верхней части корпуса. При перемещении поршня вниз воздух вытесняется через каналы, закрытые клапанами, в одном направлении. Осуществляется периодическое поступление воздуха через фильтр в одном направлении. При этом число прокачиваний фиксируется барабаном отсчета.

Устройство [128] для длительного отбора интегральных проб пыли из воздуха позволяет повысить точность анализа. Устройство состоит из блока питания (трех элементов аккумуляторной батареи) со стабилизатором напряжения для длительного пробоотбора, временного командного блока для управления интегральным пробоотбором в дискретном режиме, пусковых электромагнитных реле и нескольких (четырех) аспираторов, включающих микроэлектродвигатель, расходомер, выходной настроечный дроссель. К входу аспираторов присоединяют фильтрующие элементы (патроны с фильтрами АФА-В).

Устройство работает следующим образом. После зарядки аккумуляторов от сети проводят настройку каждого аспиратора на одинаковый расход воздуха с помощью дросселей и расходомера (на 30 $дм^3$/мин). Затем проверяют в рабочем режиме цепи нагрузки микроэлектродвигателей с помощью сигнальных лампочек-индикаторов. Устанавливают заданный режим пробоотбора. Пробоотбор осуществляют дискретно в течение всей смены путем последовательных кратковременных включений каждого аспиратора в заданном режиме через реле. Например, аспираторы последовательно включаются через 5 мин и работают 1 мин. В конце смены устройство отключают, извлекают фильтры и определяют концентрацию пыли.

Для отбора проб воздуха во взрывоопасных помещениях аспирационные устройства серийно не выпускают. В практике контроля воздуха используют водяные аспираторы [129].

Водяной аспиратор [110] позволяет без применения посторонней энергии отбирать две параллельные пробы в условиях взрывоопасной и пожароопасной атмосферы. Скорость воздуха, проходящего через поглотительные сосуды, можно регулировать. Аспиратор имеет всасывающий вентилятор, оттарированный на определенное количество литров воздуха и приводимый в движение заводной пружиной, что позволяет обходиться без электроаппаратуры и соединительных шлангов.

Для отбора газо- и паровоздушных смесей применяют поршневые устройства с дистанционным управлением, которые служат важным элементом в системе обеспечения безаварийной работы объектов народного хозяйства [130]. Обычно в подобных

устройствах имеется недостаток — наличие «мертвого» пространства между заборным отверстием и первоначальным положением поршня пробоотборника, что значительно искажает химический состав смеси, отбираемой для анализа. В новом устройстве поршневого типа указанный недостаток устранен.

Устройство работает следующим образом. Нажатием на упор пробоотборник приводят в рабочее положение. При этом пружина сжимается, заборный поршень становится заподлицо с торцом заборной камеры и в таком положении фиксируется шариковым затвором. Крышка-клапан, жестко закрепленная на штоке поршня, отходит от торца заборной камеры, обеспечивая возможность отбора воздушной пробы. Для анализа пробы воздуха устройство соединяют с прибором, например с хроматографом. Путем нажатия на поршень пробу направляют в прибор. При подаче на анализ очередной порции исследуемого воздуха шток поршня фиксируется шланговым зажимом.

Данное устройство просто в эксплуатации, позволяет многократно анализировать газо(паро)воздушную смесь, длительное хранение которой обеспечивается герметизацией рабочего объема и стабилизацией давления в нем. Габариты устройства: высота 270 мм, наибольший диаметр 65 мм, масса 0,2 кг.

Предложено устройство для быстрого отбора воздушных проб, состоящее из ручного аспиратора и полиэтиленовых баллонов-мешков [131]. Аспиратор — ручной насос массой 1,5—2 кг, имеющий легкий алюминиевый корпус, пенопластовый поршень, шток, полиэтиленовый цилиндр, всасывающий патрубок. Емкости для воздушной пробы выполнены в виде полиэтиленового мешка сложной формы, снабженного входным патрубком с обратным клапаном, продувочным патрубком с зажимом. Устройство позволяет отобрать пробу воздуха объемом 3—5 $дм^3$ в установленной точке и перевести ее в полиэтиленовый баллон за 1—2 с. Полиэтиленовый баллон с отобранной пробой воздуха отсоединяют от аспиратора и транспортируют в лабораторию для последующего анализа. Применение подобного аспиратора с полиэтиленовыми емкостями позволило увеличить производительность лаборантов-пробоотборщиков в 3 раза и значительно сократить время получения данных о состоянии загрязненности воздуха рабочей зоны.

Прибор для отбора проб воздуха [132] в целях упрощения процесса отбора и обеспечения экспресс-измерений содержит патрон с поглотителем воздуха и заборный механизм с расположенными между ними клапаном и поршнем. Стенки клапана имеют отверстия. При перемещении поршня в цилиндре посредством рукоятки в полости заборного механизма создается разрежение и фиксированное количество исследуемого воздуха через поглотитель засасывается в полость; при этом вредное вещество концентрируется в поглотителе. По окончании отбора проб пог-

лотитель извлекают и отправляют на химический анализ. Прибор компактен (масса 1,5 кг).

Устройство [133] для отбора проб воздуха состоит из эжектора, подключенного к камере разрежения, к которой присоединяют поглотительные сосуды, а также из пневматических элементов, управляющих ходом процесса отбора пробы, в том числе элементов сравнения опорного давления и разрежения в камере, создаваемого эжектором. При определенном разрежении кратность смены воздуха в поглотительных сосудах в течение заданного интервала времени обеспечивается подбором дросселей в линиях соединения сосудов с камерой разрежения.

Устройство [134] предназначено для отбора проб при низких и высоких температурах, а также во взрывоопасных условиях. Оно выполнено в виде пневмоцилиндра с размещенным в нем штоком, который представляет собой ступенчатый поршень. Диаметр цилиндрической части поршня равен внутреннему диаметру гофрированной емкости, с которой герметично соединена цилиндрическая часть. Работает устройство под давлением газа, подаваемого через штуцер в полость ступенчатого поршня, который движется в цилиндре пневмопривода, сжимая пружину и гофрированную заборную емкость до упора. Для отбора пробы сбрасывают давление в полости поршня, который под действием пружины растягивает заборную емкость. Всасывание происходит до момента перекрытия пробкой отверстия заборной горловины. В устройстве отсутствуют электроприводы, создающие опасность возникновения электрических разрядов и искр, что недопустимо во взрывоопасных помещениях.

Портативное устройство для отбора проб воздуха [135] состоит из мембраны в виде кольцевого гибкого элемента, вакуум-насоса, помещенного в корпус мембранного стабилизатора, который установлен коаксиально линии отбора. Сопло соединено с выходом вакуум-насоса, а надмембранная полость — с анализируемым воздухом.

Глава 3

ИЗВЛЕЧЕНИЕ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ

3.1. ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ

При санитарно-химических исследованиях воздушной среды применяют, как указано выше, различные способы пробоотбора. Для поглощения паров и газов широко внедряют твердые гранулированные сорбенты: силикагель, активный уголь, молекулярные сита, полимерные сорбенты — тенакс GC, паропаки,

хромосорбы и др. Сорбенты обеспечивают высокую эффективность поглощения.

При анализе проб, отобранных на твердые адсорбенты, необходимо обеспечить количественную десорбцию веществ с сорбента. Для этого в основном применяют способ экстракции органическими растворителями — гексаном, гептаном, хлорбензолом, диметилформамидом и др. Растворители должны хорошо растворять анализируемые вещества, иметь высокую степень чистоты и не вступать в реакцию с исследуемыми веществами. За рубежом чаще других экстрагентов используют сероуглерод, который извлекает из угля многие примеси органических соединений на 85—90%, причем сероуглерод при газохроматографическом определении не регистрируется пламенно-ионизационным детектором и поэтому не маскирует пики анализируемых веществ. Недостатком этого растворителя является высокая токсичность. Еще более эффективным для экстракции микропримесей из сорбента является смесь сероуглерода с другими растворителями.

Ниже приведен перечень растворителей-десорбентов, которые более чем на 80% извлекают примеси органических соединений из угля [136]: акрилонитрил, аллилглицидиловый эфир, *н*-амилацетат, бензол, *н*-бутилацетат, *н*-бутилглицидиловый эфир, *н*-бутанол, гексан, гептан, N,N-диметиланилин, *о*-дихлорбензол, диэтиловый эфир, изобутилацетат, изобутанол, изопентилацетат, изооктан, изопропилацетат, изопропилглицидиловый эфир, изофорон, 2,6-лутидин, метилакрилат, метилацетат, метиленхлорид, метилизобутилкетон, метилметакрилат, метил-*н*-бутилкетон, α-метилстирол, *п*-метилстирол, метилэтилкетон, *н*-октан, пентан, пентанон-2, α-пинен, *н*-пропилацетат, тетрагидрофуран, тетрахлорэтан, толуол, трихлортрифторэтан, фурфурол, хлорбензол, циклогексан, циклогексанон, эпихлоргидрин, этилацетат, этилбензол, этилбутилкетон, 2-этоксиэтилацетат.

В табл. 3.1 представлен перечень растворителей, которые используют для десорбции из активного угля и силикагеля конкретных химических соединений.

В табл. 3.2 даны наиболее часто используемые адсорбенты для отбора из воздуха конкретных химических веществ и применяемые для их десорбции растворители.

Десорбцию поглощенных веществ из сорбента проводят статическим или динамическим способом. При статической десорбции сорбент из трубки переносят в небольшую колбу с притертой пробкой, добавляют нужное количество растворителя и оставляют на определенное время, периодически встряхивая, до наступления равновесного состояния. Степень статической десорбции зависит от типа сорбента, растворителя, температуры десорбции и соотношения массы десорбируемого вещества и растворителя.

Таблица 3.1. Растворители для десорбции из активного угля и силикагеля химических соединений (минимальный выход десорбции 95±5%) [137]

Вещество	Активный уголь	Силикагель
Ацетон	Сероуглерод	—
Аллиловый спирт	Сероуглерод с 5% 2-пропанола	—
Аллилхлорид	Бензол	—
н-Амилацетат	Сероуглерод	—
Изобутанол	Сероуглерод с 1% 2-пропанола	—
Изопропилацетат	Сероуглерод	—
Изопропанол	»	Диметилсульфоксид
Изооктан	»	—
Метанол	»	Вода
Метилацетат	»	Диметилсульфоксид
Метилхлороформ	»	—
Метилциклогексан	»	—
Метиленхлорид	»	Метанол
Метилэтилкетон	»	Диметилсульфоксид
Метилиодид	»	—
Метилакрилат	*н*-Декан	—
Метилхлорид	Сероуглерод	—
Метилизобутилкетон	»	Диметилсульфоксид
н-Нитроанилин	»	Этанол
н-Октан	»	Сероуглерод, диметилсульфоксид
н-Пентан	»	—
н-Пентанол	»	—
н-Пентанон	»	—
Перхлорэтилен	»	Сероуглерод с 37,5% H_2O, метанол
н-Пропанол	Сероуглерод с 1% 2-пропанола	—
н-Пропилацетат	Сероуглерод	—
втор-Пентилацетат	»	—
втор-Бутилацетат	»	—
втор-Бутанол	»	—
	Сероуглерод с 1% 2-пропанола	—
Стирол	Сероуглерод	—
трет-Бутилацетат	»	—
трет-Бутанол	Сероуглерод с 1% 2-бутанола	—
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	Сероуглерод	—
Толуол	»	
	Сероуглерод с 50% метанола, *н*-декан	
1,1,1-Трихлорэтан	Сероуглерод	—
1,2,2-Трихлорэтан	»	—
Анилин	»	Этанол
Бензол	»	—
Бензилхлорид	»	—
н-Бутилацетат	»	Сероуглерод с 37,5% воды
	н-Декан	Диметилсульфоксид, диэтиловый эфир

Окончание табл. 3.1

Вещество	Активный уголь	Силикагель
н-Бутанол	Сероуглерод Сероуглерод с 1% 2-пропанола	Диметилсульфоксид
Циклогексан	Сероуглерод	—
Циклогексанол	Сероуглерод с 5% 2-пропанола	—
Циклогексанон	Сероуглерод	—
Диэтиламин	—	0,2%-ная серная кислота в 10%-ном метаноле
1,1-Дихлорэтан	Сероуглерод	Метанол
1,2-Дихлорэтилен	»	—
Дихлорметан	»	—
Диметиламин	—	0,2%-ная серная кислота в 10%-ном метаноле
Диоксан	Сероуглерод	—
Эпихлоргидрин	»	—
Этилацетат	» *н*-Декан	Диметилсульфоксид, ацетон, диэтиловый эфир
Этилакрилат	Сероуглерод *н*-Декан	Сероуглерод с 37,5% воды Диметилсульфоксид
Этилбензол	Сероуглерод	—
Этиловый эфир	Сероуглерод	—
Этилформиат	»	—
Фенол	Диэтиловый эфир	—
н-Гептан	Сероуглерод	—
н-Гексан	»	—
Хлорбензол	»	—
Хлороформ	»	Метанол
Изопентилацетат	»	—
Изопентиловый спирт	Сероуглерод с 5% 2-пропанола	—
Изобутилацетат	Сероуглерод	Диэтиловый эфир
Трихлорэтилен	» *н*-Декан	—
Винилацетат	—	—
Винилхлорид	Сероуглерод	—
Винилиденхлорид	»	—
Винилтолуол	»	—
Ксилол (смесь *о*-, *м*-, *п*-)	*н*-Декан	—

Таблица 3.2. Наиболее часто используемые адсорбенты и растворители-десорбенты для извлечения химических веществ

Адсорбент	Вещество	Десорбент
Активный уголь	Алифатические и ароматические углеводороды	Сероуглерод
	Спирты, кетоны, ацетаты, хлорированный углеводород	Метиленхлорид, эфир с добавкой 5% метанола или 5% изопропанола

Окончание табл. 3.2

Адсорбент	Вещество	Десорбент
Силикагель	Полярные соединения: спирты, хлорфенол, хлорбензол, алифатические и ароматические амины, хлорированные углеводороды (трихлорэтан, трихлорэтилен), толуол, изопропанол	Вода, метанол, этанол, диэтиловый эфир
Полимерные сорбенты: тенакс, паропак	Фенолы, органические кислоты, ароматические углеводороды, хлорированные углеводороды, спирты, фталаты, тетраэтилсвинец	Эфир, гексан, сероуглерод, спирты
Хроматографические насадки	Высококипящие соединения: пестициды, гербициды, полициклические ароматические углеводороды, неорганические газы	—

При использовании метода газовой хроматографии объем растворителя в основном не превышает 5 мл, поскольку для анализа берут незначительную часть пробы. При определении высокотоксичных соединений объем растворителя не более 0,5—1 мл. Так, при определении винилхлорида на 150 мг угля берут 0,5 мл хлорбензола или толуола [5], при определении метанола на такой же массе угля берут 0,5 мл воды или бутилацетата [138]. Равновесие отдельных веществ устанавливается в разные промежутки времени, их определяют экспериментально.

В табл. 3.3 показана степень статической десорбции сероуглеродом некоторых веществ во времени.

Данные по статической десорбции бензола из силикагеля изопропиловым спиртом в зависимости от продолжительности контакта представлены в работе [140] (10 г сорбента, 25 мл изопропилового спирта):

Продолжительность десорбции, мин	15	30	60	120	720
Степень десорбции, %	80	85	92	95	100

Статическая десорбция в закрытых сосудах рекомендуется для извлечения низкокипящих веществ во избежание их улетучивания.

Динамическую десорбцию веществ из сорбента проводят прямо в трубке для отбора проб. К противоположному от входа воздуха концу трубки присоединяют с помощью силиконовой резины воронку с притертой пробкой и устанавливают систему в штативе. Воронку наполняют десорбционной жидкостью, трубку с нижнего конца закрывают тампоном из стекловаты. Десорбцию проводят в 4—5 стадий. Количество растворителя для одной стадии рассчитывают таким образом, чтобы массовое отношение между сорбентом и растворителем было равно 1:3.

Таблица 3.3. Зависимость степени десорбции веществ сероуглеродом от ее продолжительности (180 мг активного угля, 1 мл сероуглерода) [139]

Вещество	Степень десорбции, %		Вещество	Степень десорбции, %	
	30 мин	180 мин		30 мин	180 мин
Бензол	85	94	Этиловый эфир	95	100
2-Бутанол	83	91	Перхлорэтилен	91	98
н-Бутилацетат	91	99	Толуол	88	96
Тетрахлорметан	90	100	Трихлорэтилен	84	99
Хлороформ	88	99	Ксилол	86	96
Диоксан	88	96			

Экстракты собирают отдельно в мерные цилиндры, которые затем анализируют. Динамическая десорбция рекомендуется для высококипящих веществ, поскольку потери за счет их невысокой летучести практически отсутствуют.

В табл. 3.4 приведены значения степени динамической десорбции некоторых неполярных веществ из активного угля с помощью сероуглерода.

Степень десорбции веществ из твердых сорбентов устанавливают экспериментально следующим образом.

Способ 1 (динамический). Через 5 сорбционных трубок с активным углем (по 100 мг) пропускают паровоздушные смеси с заданными концентрациями веществ, приготовленных с помощью динамического дозатора [102]. Скорость пропускания воздуха должна соответствовать условиям отбора производственных проб; этот способ является наиболее правильным.

Способ 2. Через 5 сорбционных трубок с углем (по 100 мг), закрытых стекловатой, пропускают насосом постоянный поток воздуха. После включения насоса на стекловату микролитровым шприцем наносят определенное количество вещества. Скорость пропускания воздуха должна быть примерно такой же, как при отборе проб.

Способ 3. В 5 небольших сосудов (например, в пробирки с пришлифованными пробками) помещают по 100 мг угля, на ко-

Таблица 3.4. Степень динамической десорбции сероуглеродом из активного угля некоторых неполярных веществ (массовое отношение между сорбентом и экстрагентом 1:3; 4 стадии десорбции, каждая 10 мин)

Вещество	Степень десорбции, %	Вещество	Степень десорбции, %
Бензол	99,8	Перхлорэтилен	99,8
н-Бутилацетат	99,7	Толуол	99,8
Тетрахлорметан	99,8	Трихлорэтилен	99,8
Хлороформ	99,8		
Этиловый эфир	99,8	Ксилол	99,5

торый микрошприцем наносят известное количество веществ, эквивалентное находящимся в воздухе. Сосуды плотно закрывают и оставляют на 12—24 ч.

При всех способах проводят холостые опыты.

Извлечение вещества из угля проводят необходимым объемом (1—3 мл) подобранного растворителя.

Степень десорбции (в %) вещества вычисляют по формуле:

$$f=(m-m_0)100/m_c, \qquad (3.1)$$

где m — масса вещества, найденная после десорбции, мкг; m_0 — масса вещества в холостом опыте, мкг; m_c— массы нанесенного вещества, мкг.

Степень десорбции веществ должна составлять не менее 85—90%. Наряду с обычной экстракцией применяют способ экстракции в аппарате Сокслета. Его применяют обычно для извлечения примесей из сорбента и фильтров после отбора на них паров и аэрозолей высокомолекулярных и высококипящих веществ, как, например, ПАУ, пестициды и др. Экстракцию проводят от 8 до 24 ч. Так, при определении 3,4-бензпирена экстракцию с фильтра проводят 8—10 ч [141]. Экстракцию некоторых гербицидов и пестицидов, отобранных на пенополиуретан, проводят 24 ч.

Способ извлечения микропримесей экстракцией растворителями в основном обеспечивает высокую степень десорбции (до 95%). Однако недостатком этого способа является разбавление пробы. Поэтому для извлечения веществ с сорбента иногда используют термодесорбцию, которая заключается в пропускании потока инертного газа через нагретую до необходимой температуры концентрационную трубку с сорбентом. Этот способ позволяет понизить предел обнаружения в воздухе почти в 100—200 раз, так как для анализа (при использовании газохроматографического метода) берут всю десорбированную пробу.

Минимальную продолжительность десорбции определяют по следующему уравнению:

$$t=V_q^t m/V_{об}, \qquad (3.2)$$

где V_q^t — удельный удерживаемый объем (мл/г) наиболее прочно сорбируемого из анализируемых соединений при температуре десорбции; m — масса сорбента, г; $V_{об}$— объемная скорость газа-носителя, мл/мин.

Значение V_q^t рассчитывают по уравнению

$$V_q^t = V_N \cdot 273/[m(273+t)], \qquad (3.3)$$

где V_N— истинный удерживаемый объем (мл), определяемый путем хроматографирования веществ на данном сорбенте при t°С.

Термодесорбцию проводят главным образом при использовании для отбора хроматографических сорбентов и пористых полимеров.

Термодесорбция веществ из таких сорбентов, как уголь и

силикагель, обладающих высокоразвитой поверхностью, довольно затруднительна, так как они сорбируют водяные пары, мешающие газохроматографическому анализу и, кроме того, требуется высокая температура, при которой возможны вторичные реакции с образованием новых веществ. Хорошее извлечение из этих сорбентов можно получить только для легких углеводородов и низкокипящих веществ [136].

Иногда во избежание размывания хроматографических зон проводят промежуточное концентрирование десорбированных веществ в охлаждаемой форколонке или начальном участке хроматографируемой колонки.

Для применения способа термодесорбции хроматографы комплектуются обогатительными приставками, позволяющими подключать трубки-концентраторы к системе газа-носителя. Одна из приставок состоит из печи, обогреваемой электрической спиралью и помещенной в защитный кожух. Сорбционную трубку помещают в печь таким образом, чтобы газ-носитель проходил через нее в направлении, обратном направлению воздуха при отборе проб. Приставка имеет шестиходовой обогреваемый газовый кран, позволяющий направлять поток газа-носителя в аналитическую колонку через капилляр, в котором концентрируются элюированные с сорбента примеси, или минуя его. Сорбционную трубку можно также помещать внутрь испарителя вместо сменного вкладыша, служащего для уменьшения объема испарения.

Для термодесорбции могут быть использованы также приставки, изображенные на рис. 3.1, *а, б,* состоящие из трубчатой печи, в которую помещают сорбционную трубку, включенную в газовую схему хроматографа между испарителем и разделительной колонкой. После десорбции входной конец колонки, соединявшийся с сорбционной трубкой, подключается с помощью накидной гайки к штуцеру испарителя.

С применением способа термодесорбции разработаны методики определения тетракарбонила никеля [142], хлоропрена и др.

К способам извлечения и одновременного обогащения пробы можно также отнести газохроматографический анализ равновесной паровой фазы (АРП). Он представляет собой косвенный метод определения летучих компонентов в жидких или твердых материалах путем газохроматографического анализа паровой фазы, находящейся в термодинамическом равновесии с анализируемой пробой в замкнутой системе [143].

Таким образом, анализируя только равновесную паровую фазу, можно определить по ее составу содержание анализируемых компонентов в жидкой фазе. Способ позволяет провести относительное обогащение паровой фазы компонентами примесей по отношению к основному компоненту и тем самым избежать маскировки примесей, возможной при анализе исходной жидкой

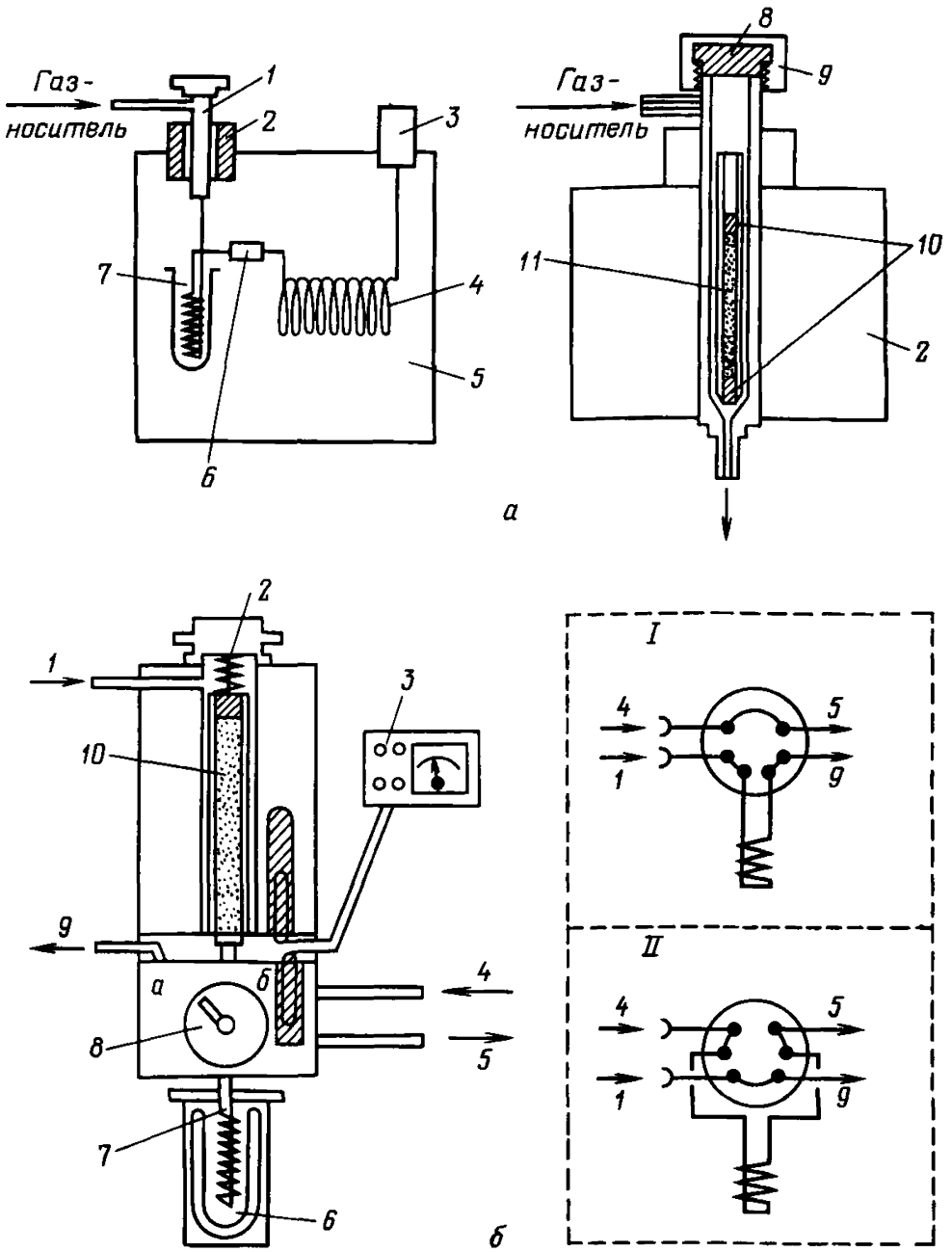


Рис. 3.1. Десорбционные приставки:

а: 1 — корпус испарителя хроматографа; *2* — нагреватель испарителя; *3* — детектор; *4* — капиллярная колонка; *5* — термостат колонки; *6* — соединение «свейджлок»; *7* — охлаждаемый промежуточный капилляр; *8* — прокладка из силиконовой резины; *9* — накидная гайка; *10* — стекловата; *11* — сорбционная трубка с тенаксом

б: 1 — линия ввода газа-носителя; *2* — прижимная пружина; *3* — измеритель температуры; *4* — линия подвода газа от хроматографа; *5* — линия подвода газа к аналитической колонке; *6* — сосуд Дьюара; *7* — капилляр; *8* — газовый кран (прохождение газа при разных положениях ручки показано на схемах I и II); *9* — линия сброса; *10* — трубка с сорбентом

пробы. Кроме того, преимущество этого способа перед обычным способом экстракции состоит в том, что исключена перегрузка колонки или загрязнение ее водой, высококипящими или нелетучими материалами, что неизбежно при использовании ме-

тодов с непосредственным вводом в колонку анализируемой пробы.

Способ особенно удобен для определения примесей в пробах, не определяемых обычным газохроматографическим методом, поскольку при испарении проба разлагается или при вводе ее в хроматограф образуются продукты диссоциации, которые в исходном материале отсутствуют. Его можно использовать для определения остатков растворителя в твердых реактивах, остаточных мономерах, пахучих веществах, пластиках и порошках полимеров, продуктах питания, для определения микропримесей в водных растворах, например алкоголя в крови.

Для получения равновесной паровой фазы пригоден любой герметичный сосуд. Чтобы равновесие при заданной температуре устанавливалось достаточно быстро, объем сосуда, а также объем свободного пространства над жидкостью в сосуде не должен быть очень большим. Обычно это стеклянный сосуд вместимостью 10 мл (например, сосуд из-под пенициллина с резиновой пробкой), содержащий 2—3 мл или 2—3 г пробы. Поверхность соприкосновения резиновой мембраны с пробой должна быть как можно меньше, чтобы уменьшить диффузию компонентов пробы в резину. Иногда с этой целью резиновую мембрану покрывают металлической фольгой. Температура сосуда с пробой должна быть постоянной и воспроизводимой. Для этого сосуд следует помещать в жидкостной или воздушный термостат, температуру которого строго контролируют.

Пробу паровой фазы отбирают путем прокола мембраны обычным шприцем, нагретым до той же или более высокой температуры, что и сосуд, во избежание конденсации компонентов пробы в шприце. При газохроматографическом анализе равновесной паровой фазы проводят абсолютную калибровку, при этом условия калибровки и анализа должны быть абсолютно идентичны, а состав среды одинаков.

Для количественного определения микропримесей иногда необходимо увеличить чувствительность анализа. Используемый в классической газовой хроматографии метод увеличения объема пробы в этом случае не особенно эффективен, поскольку концентрации в паровой фазе чаще всего невысоки. Поэтому прибегают к следующим приемам.

1. Повышение температуры. Однако практически эта возможность ограничена, поскольку может быть нарушена герметичность сосуда и, кроме того, могут быть потери анализируемых веществ в результате химического взаимодействия с материалом пробки.

2. Добавление к пробе веществ, которые являются или не являются электролитами. Добавление электролитов (сульфат аммония, хлорид натрия, карбонат калия и др.) служит для понижения растворимости веществ в водных растворах (эффект

«высаливания»). При этом концентрации летучих примесей в равновесной паровой фазе повышаются в 2—8 раз в зависимости от применяемой соли. Наилучшие результаты дает карбонат калия. При добавлении неэлектролитов, например воды, повышается чувствительность определения органических соединений, растворенных в органических растворителях, смешивающихся с водой. В качестве примера можно привести опыт с добавлением воды к раствору, содержащему стирол, бутилакрилат, *н*-бутанол и акрилонитрил в диметилформамиде. Чувствительность определения стирола при этом повышалась в 50 раз при соотношении воды и ДМФ 50:50 [143].

С применением способа равновесной паровой фазы были разработаны методики определения эпихлоргидрина в крови, хлоропрена и метиленхлорида в крови и молоке [144 - 147], аллилового спирта в крови, алифатических спиртов в воздухе.

Несмотря на высокую чувствительность применяемых в санитарной химии методов, они не всегда обеспечивают определение низких ПДК (порядка 0,01—0,1 мг/м^3) без предварительной концентрации пробы. Предварительное концентрирование позволяет повышать чувствительность инструментальных методов анализа на один-два порядка.

Самый простой способ концентрирования — это упаривание раствора, т.е. перевод вещества из большого объема в малый. Такой способ довольно часто используют при газохроматографическом методе анализа. Так, упаривание 20 мл гексанового раствора 3,4-бензпирена до 0,2 мл и анализ 5 мкл концентрата повысило чувствительность определения в 100 раз и позволило определять это канцерогенное вещество на уровне ПДК — 0,00015 мг/м^3 [141, 142]. Упаривание растворов принято проводить либо в фарфоровых чашках при небольшом нагревании, либо в роторном испарителе с применением вакуума. Упаривание проводят до влажного остатка и растворения его в определенном количестве растворителя. Однако следует иметь в виду, что этот способ концентрирования пригоден для веществ с невысоким давлением паров и с температурой кипения не ниже 180—200°С. В противном случае происходит улетучивание веществ, особенно при упаривании в фарфоровых чашках.

Чувствительность определения может быть повышена за счет экстракционного концентрирования, при котором к водному раствору добавляют небольшое количество органического растворителя (1—2 мл) и встряхивают. В результате исследуемое вещество переходит в верхний органический слой, который затем анализируется. Экстракция дает возможность отделить следы микропримесей от основы. Достоинством экстракции как метода концентрирования микропримесей являются эффективность, быстрота и простота осуществления.

Примером экстракционного концентрирования может служить газохроматографическое определение формальдегида. Определение основано на взаимодействии формальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином в кислой среде с образованием гидразона, который экстрагируют 1 мл толуола, и 2 мкл экстракта хроматографируют на приборе с детектором электронного захвата [5, 148].

Способ экстракционного концентрирования используют также при фотометрическом определении третичных аминов (триэтиламина, триаллиламина, трипропиламина). Продукты взаимодействия аминов с кислотным красителем (метиловым оранжевым) экстрагируют 3 мл хлороформа и сравнивают интенсивность окрашенного в желтый цвет органического слоя со шкалой стандартов [149]. При определении диамина продукт взаимодействия с 2,4-динитрохлорбензолом также экстрагируют 1 мл хлороформа.

Экстракционное концентрирование наряду со способом соосаждения широко применяют при определении микроколичеств элементов. Сочетание экстракции с физическими методами анализа дает возможность определять их непосредственно в органической фазе, при этом наличие летучего органического растворителя значительно повышает чувствительность определения в эмиссионном и пламенно-фотометрическом анализах, особенно если в качестве экстрагентов применяли хлорсодержащие органические соединения, образующие в плазме легколетучие и хорошо ионизирующие соединения. Экстракт непосредственно распыляют в пламени, при этом результаты анализа получаются точнее, чем при распылении водных растворов.

В качестве органических растворителей в эмиссионной и атомно-абсорбционной фотометрии пламени применяют различные спирты, кетоны, эфиры и реже негорючие растворители (например, тетрахлорметан). Выбор растворителя в этом методе имеет очень большое значение. Растворитель должен не только хорошо экстрагировать определяемые элементы, но и быть по возможности горючим и обеспечивать устойчивое пламя. Например, при определении алюминия в водных растворах, после предварительного перевода его в комплекс с купфероном, в качестве растворителя используют метилизобутилкетон; при определении ртути в сточных водах ее комплекс с дитизоном экстрагируют метилизобутилкетоном и циклогексаноном.

Экстракционное концентрирование давно и успешно применяют в полярографическом анализе для повышения чувствительности и улучшения селективности определений.

Микропримеси экстрагируют также в виде внутрикомплексных соединений. Для этой цели используют дитизон, диэтилдитиокарбаминат натрия, оксиды, β-дикетоны и другие реагенты.

Экстракт минерализуют, вводят подходящий электролит и затем полярографируют. Можно также проводить непосредственный анализ экстрактов. При этом значительно сокращается время и улучшается воспроизводимость результатов анализа. Так как экстракты не являются в большинстве случаев электролитами, для их непосредственного полярографирования необходимо добавлять электролиты. Так, при экстракции роданидного комплекса молибдена(V) диэтиловым эфиром в качестве электролита используют метанольный раствор хлорида лития; при экстрагировании гидроксихинолината меди хлороформом экстракт смешивают с 0,1 *М* раствором перхлората натрия в метаноле в соотношении 1:10 и затем экстракт полярографируется.

Предварительное концентрирование определяемых элементов позволяет повышать чувствительность инструментальных методов анализа на 1 -2 порядка, устранять мешающее влияние вещества-основы и при необходимости разделять микропримеси (в случае их взаимного влияния). При концентрировании несколько увеличивается продолжительность анализа, но это компенсируется увеличением чувствительности определения. Подобное экстракционное концентрирование элементов описано в специальной литературе [150].

3.2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ

Применяемые в аналитической практике, в том числе и в промсанхимии, методы анализа (такие, как фотометрия, полярография, ионометрия) позволяют проводить раздельное определение относительно несложных смесей, состоящих из 4—5 компонентов. Для анализа более сложных смесей элементов применяют метод атомной абсорбции. С применением этого метода разработаны условия определения 15 элементов, выделяющихся в воздух в процессе сварочных работ. Большой разрешающей способностью обладает также метод эмиссионной спектроскопии. Однако громоздкость оборудования ограничивает его применение при санитарно-химических исследованиях воздушной среды.

Для разделения сложных смесей органических веществ применяют метод газовой хроматографии, позволяющий в одном анализе определять качественный и количественный состав смесей, содержащих иногда свыше сотни летучих компонентов. Самое большое влияние на процесс разделения компонентов оказывает правильный выбор неподвижной (жидкой) фазы. От этого зависит не только ширина полос, но и время выхода компонентов из колонки. Если компоненты растворяются в жидкой фазе (ЖФ) недостаточно полно, они выходят очень быстро и разделение будет неполное. Эффективность колонки возрас-

тает при уменьшении массы ЖФ относительно массы твердого носителя, так как чем толще пленка ЖФ, тем медленнее совершается переход растворенного вещества в газовую фазу. Выбор ЖФ главным образом определяется ее полярностью. При этом в общих чертах можно пользоваться правилом: «Подобное делится на подобном». Наиболее эффективное разделение достигается на капиллярных колонках.

В некоторых случаях набивная колонка с небольшим процентом ЖФ сравнима по эффективности с капиллярной. Так, в работах [151, 152] при исследовании атмосферы г. Рима на колонке длиной 5 м с 1% силикона SE-52 на хроматограмме было зарегистрировано свыше 30 пиков, среди которых были идентифицированы пирен, бензантрацен, 3,4-бензпирен и др.

Широкое применение капиллярных колонок в санитарной практике ограничивает сложность их приготовления, хотя выпускаемые газовые хроматографы и снабжены специальным приспособлением для этой цели.

С применением набивных и капиллярных колонок был изучен состав и разработаны методы контроля летучих веществ, выделяющихся при термодеструкции пенополистирола, лавсана, капрона, минеральных масел [153—155]. Так, термическая деструкция минеральных масел, входящих в состав смазочно-охлаждающих жидкостей, сопровождается выделением в воздух свыше 20 компонентов (толуола, этилбензола, изопропилбензола, циклогексана и др.). Анализ проводили на колонке 50 м×0,25 мм со скваланом [156]. Пробы воздуха отбирали на активный уголь с последующим извлечением веществ смесью декана и хлорбензола.

Успехи газовой хроматографии во многом связаны с развитием эффективных методов идентификации, характерной особенностью которых является широкое использование наряду с газохроматографическими методами комбинации различных физических и химических методов для отождествления пиков на хроматограмме. На практике применяют следующие методы идентификации: 1) хроматографические методы, основанные на измерении параметров удерживания; 2) методы реакционной хроматографии с использованием доколоночных химических реакций в хроматографической схеме (метод вычитания) и качественных химических реакций на функциональные группы после разделения веществ в колонке; 3) методы с использованием селективных детекторов и хромато-масс-спектрометрии.

Качественный анализ по параметрам удерживания осуществляют несколькими способами: сравнением с литературными данными экспериментально найденных относительных объемов удерживания; сравнением времен удерживания эталонных веществ и анализируемых предпочтительно на нескольких неподвижных фазах различной природы и полярности; исследо-

ванием графических зависимостей логарифма объема удерживания от числа атомов углерода в молекуле анализируемого вещества, температуры кипения, коэффициента преломления и других; сравнением графической зависимости параметров удерживания на двух-трех неподвижных фазах.

При использовании реакционной газовой хроматографии для групповой идентификации наиболее часто применяют метод вычитания. Он заключается в том, что проводят два хроматографических анализа исходной смеси: один — обычный анализ без применения химических реакций и второй — с применением в хроматографической схеме реактора с поглотителем (реагентом), который образует с некоторыми классами химических веществ нелетучие соединения. Поэтому на хроматограмме второго анализа пики реагирующих соединений отсутствуют (хроматограмма второго анализа может быть получена из хроматограммы первого анализа путем вычитания пиков реагирующих соединений), что является характеристикой их принадлежности к соединениям определенного класса. Реакторы представляют собой короткие прямые или изогнутые трубки, помещаемые до или после аналитической колонки.

Применяемые для этих целей химические реагенты и «вычитаемые» ими классы химических соединений представлены в табл. 3.5.

Таблица 3.5. Реагенты и адсорбенты для селективного «вычитания» различных классов органических соединений из анализируемой смеси [13]

Реагент, адсорбент	«Вычитаемые» соединения
Серная кислота концентрированная	Ацетиленовые, этиленовые и ароматические углеводороды поглощаются полностью; этилен и ацетилен не поглощаются
Сульфат серебра в серной кислоте	Ацетиленовые, этиленовые и ароматические углеводороды
Сульфат ртути в серной кислоте	Ацетиленовые и олефиновые углеводороды
Перхлорат ртути в хлорной кислоте	Ацетиленовые и олефиновые углеводороды
Молекулярные сита 5А, модифицированные силиконовым маслом	*н*-Алканы и другие углеводороды с неразветвленной углеродной цепочкой
Малеиновый ангидрид	Диеновые углеводороды
Хроматон, модифицированный фосфорной кислотой	Эпоксиды, амины и другие азотистые соединения
Хроматон, модифицированный версамидом-900	Активные соединения галогенов
Алюмогидрат, метил и борная кислота	Кислородсодержащие органические соединения: альдегиды, спирты, кетоны, сложные эфиры и др.
Хромосорб, модифицированный ацетатом свинца	Серосодержащие органические соединения
Цеолиты 5А	Легкие ароматические углеводороды
Стекловолокно, модифицированное 96% H_2SO_4	*н*-Ацетилены, *н*-парафины
Карбонат натрия	*н*-Спирты — альдегиды

К методам вычитания можно также отнести экстракцию. Например, эффективным методом идентификации спиртов является предварительная экстракция компонентов пробы, растворенной в тетрахлориде углерода, пропиленгликолем. Последний хорошо экстрагирует спирт, но плохо альдегиды, кетоны, углеводороды и сложные эфиры, которые остаются в растворе тетрахлорида углерода. Кислоты, фенолы и амины, которые также хорошо растворяются в пропиленгликоле, могут быть удалены обработкой щелочью или кислотой [157].

Для групповой идентификации используют цветные химические реакции со специфическими реагентами для определения различных функциональных групп (спиртов, альдегидов и других) после выхода веществ из колонки (табл. 3.6). Реакционной газовой хроматографии посвящена монография [158].

К реакционной газовой хроматографии относят также предварительную обработку пробы с целью получения новых производных, что способствует «смещению» пика на хроматограмме. Так, после реакции смеси жирных кислот с бромом ненасыщенные соединения с одной непредельной связью образуют бромпроизводные, время удерживания которых отличается от времени удерживания исходных веществ.

Применение селективных детекторов, регистрирующих только соединения одного или нескольких определенных классов, позволяет получить информацию о природе анализируемого соединения, которая в сочетании с хроматографическими данными дает возможность достаточно надежно идентифицировать компоненты анализируемой смеси. Так, детектор электронного захвата селективен к галоген- и азотсодержащим соединениям, термоионный детектор — к фосфорсодержащим, пламенно-фотометрический детектор — к серосодержащим соединениям.

Идентификация примесей с помощью селективных детекторов заключается в фиксировании разделенных веществ двумя или тремя детекторами различной селективности (ПИД и ЭЗД, ЭЗД и ТИД). В результате на одной из хроматограмм, полученной, например, с помощью ПИД, записываются пики всех присутствующих в пробе веществ, на другой хроматограмме, полученной с селективным ЭЗД на фоне небольших пиков углеводородов, записываются более интенсивные, чем на первой хроматограмме, пики галогенсодержащих веществ. Сравнение хроматограмм позволяет надежно идентифицировать токсичные соединения с функциональными группами.

Однако более надежное разделение и идентификация компонентов сложных смесей достигается сочетанием газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХМС), когда разделенные на хроматографической колонке компоненты расшифровываются с помощью масс-спектрометра (описание метода см. ниже).

Таблица 3.6. Некоторые характерные цветные реакции для групповой идентификации веществ [13]

Соединение	Реагенты	Окраска	Предельное количество веществ, мкг
Спирты $C_1 - C_8$	Ванадий-гидроксохинолиновый комплекс	Черная	20
	$K_2Cr_2O_7 + HNO_2$	Синяя	20
	Нитрат церия	Янтарная	100
Альдегиды $C_1 - C_6$	Фуксинсернистый реактив	Розовая	50
	2,4-Динитрофенилгидразин	Желтый осадок	20
Сложные эфиры (ацетаты) $C_1 - C_5$	Гидроксамат железа (III)	Красная	40
Меркаптаны $C_1 - C_9$	Нитропруссид натрия	»	50
	Изатин	Зеленая	100
	Ацетат свинца	Желтый осадок	100
Сульфиды $C_1 - C_9$	Нитропруссид натрия	Красная	50
$C_2 - C_{12}$	Изатин	Зеленая	50
Дисульфиды $C_2 - C_6$	Нитропруссид натрия	Красная	50
	Изатин	Зеленая	100
Амины $C_1 - C_4$	*п*-Толуолсульфонилхлорид (р-ция Гинзберга)	Оранжевая	100
	Нитропруссид натрия	Красная или синяя	50
	2,4-Динитрохлорбензол	Желтая	20
Нитрилы $C_2 - C_5$	Гидроксамат железа (III) + пропиленгликоль	Красная	40
Ароматические углеводороды $C_6 - C_{10}$	Формальдегид + $+ H_2SO_4$	Темно-красная	20
Олефины $C_2 - C_8$	Формальдегид + $+ H_2SO_4$	То же	40
Галогенпроизводные	$AgNO_3$ в спирте	Белый осадок	20
Кремнийорганические соединения	Молибдат аммония + + соль Мора	Синяя	—
Циановодород	Пикриновая кислота	Желтая	—
Оксиды азота	Реактив Грисса	Красная	10

Результаты правильно проведенной идентификации позволяют обоснованно выбрать основные загрязнители воздушной среды и разработать или использовать существующие для них методы контроля.

Глава 4

МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ С ВОЗДУХОМ

Проблема приготовления градуировочных и стандартных смесей вредных веществ с воздухом становится все более значительной. Газоанализаторы и хроматографы необходимо градуировать и контролировать в процессе работы (для проверки линейности динамического диапазона при различных концентрациях), для чего необходим исходный газ. Без таких смесей не обойтись и при исследованиях различных реакций и процессов (например, абсорбции, окисления, восстановления и т.п.), при оценке эффективности сорбентов, поглотительных растворов, катализаторов [159—163].

Смеси вредных веществ с воздухом должны удовлетворять следующим требованиям: 1) стабильность, т.е. обеспечение концентрации измеряемого компонента в течение длительных периодов времени; 2) достаточность количества смеси, довольно много ее требуется для градуировки непрерывно действующих газоанализаторов; 3) точность определения состава смеси должна быть в 3 раза выше точности отградуированного прибора. При приготовлении смесей должны использоваться фундаментальные количественные характеристики (масса, температура, давление), источники погрешностей и их значения должны быть точно определены [162].

Газовые смеси подразделяют на технические, технологические (ТГС), поверочные (ПГС), образцовые (ОГС), эталонные (ЭГС) и государственные стандартные образцы (ГСО) [164].

Технические газовые смеси применяют в тех случаях, когда не требуется удовлетворения особым метрологическим требованиям, а технологические газовые смеси необходимы для осуществления тонких технологических процессов, при которых решающую роль играет газовый состав.

ПГС — средство сравнения, необходимое при градуировке и поверке рабочих газоанализаторов и установок, при оценке точности аналитических методов. Для приготовления ПГС применяют исходные газы с чистотой основного компонента от 99,9 до 99,95%.

ОГС служат для поверки образцовых аналитических приборов и адекватного использования в других областях науки и техники. Для приготовления ОГС необходимы исходные газы с чистотой основного компонента не менее 99,99%.

ЭГС — качественно отличная метрологическая категория ГС, предназначенная для поверки установок высшей точности.

ГСО являются разновидностью стандартных образцов состава вещества, находящихся в газообразном состоянии, и пред-

ставляют собой меру концентрации. ГСО, содержащие микроконцентрации газов, пока в СССР не выпускают, хотя проводится их разработка, в том числе по линии СЭВ.

Для создания смесей, подлежащих хранению и транспортированию, используют серийно выпускаемые поверочные газовые смеси (ПГС) — стандартные образцы состава [164].

Смеси выпускают в баллонах под давлением, в которых дозированы компоненты смесей в различных соотношениях: O_2, H_2, N_2, SO_2, NH_3, CO, CO_2, CH_4, C_3H_8, фреон-12, фреон-114 В2 (в качестве нулевого газа используют гелий, аргон, азот, воздух).

ПГС предназначены для градуировки, аттестации и поверки средств измерений содержания компонентов в газовых средах, аттестации методик выполнения измерений, а также для контроля правильности результатов измерений, выполняемых по стандартизованным или аттестованным методикам.

ПГС получают путем смешивания исходных чистых газов в заданных соотношениях, выпускают две категории ПГС: государственные стандартные образцы (ГСО) и отраслевые стандартные образцы (ОСО). ПГС имеют три разряда в зависимости от допускаемой погрешности: нулевой, первый и второй.

Ограниченность номенклатуры выпускаемых ПГС на фоне подавляющего большинства веществ, обладающих нестабильными (не поддаются хранению и транспортировке) или агрессивными свойствами, делают актуальной проблему приготовления таких смесей непосредственно перед анализом.

Приспособления для приготовления смесей вредных веществ с воздухом могут быть классифицированы по многим признакам [163]: 1) по методу приготовления — статические, динамические, экспоненциальные, импульсные и баллонные; 2) по конструктивному исполнению — стационарные, переносные, встроенные (входящие в состав прибора и связанные с ним конструктивно); 3) по номенклатуре приготовляемых смесей — универсальные (типовые), индивидуальные и комбинированные (система индивидуальных дозаторов); 4) по количеству компонентов — дозаторы газовых смесей, парогазовых смесей и аэрозолей; 5) по содержанию водяных паров — дозаторы сухих и увлажненных смесей; 6) по способу разбавления — одноступенчатые и многоступенчатые; 7) по характеру преобразования исходных компонентов — дозаторы без предварительного преобразования и с предварительным преобразованием (химические микродозаторы); 8) по области применения — общепромышленные, лабораторные и специального назначения.

Основным признаком классификации являются методы приготовления смесей, разделяющиеся на две группы: статические и динамические [162]. Статические методы основаны на вводе определенного количества вредного вещества в форме газа или жидкости в сосуд с известной вместимостью, динамические

методы основаны на вводе непрерывного потока вредных веществ с помощью соответствующих устройств в смеситель (камеру, трубку и т.п.).

4.1. СТАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Эта группа методов пригодна для приготовления небольших объемов смесей, например для градуировки газовых хроматографов. Смеси готовят в металлических баллонах, стеклянных бутылях, пластмассовых резервуарах (из поливинилхлорида, полиэтилена, тефлона, милара, тедлара, сарана, скотчпака) [162]. Пластиковые резервуары имеют определенные преимущества перед жесткими емкостями, так как дешевы и легки. Кроме того, они обладают возможностью менять свою вместимость и, следовательно, объем газовой смеси, что позволяет избежать необходимости вытеснения смеси воздухом и ее разбавления. Преимущество статических методов в простоте аппаратуры. Недостатком является необходимость проверки пригодности пластиковых резервуаров для различных соединений при разных уровнях концентраций. Для исключения процессов адсорбции и конденсации и погрешностей, связанных с вводом малых количеств вещества в газ-разбавитель, используют предварительную обработку или нанесение на стенки подходящих покрытий.

Приготовление смеси статическим способом включает следующие стадии: контроль внутренней поверхности резервуаров и вентильной аппаратуры; вакуумирование резервуара или его продувку инертным газом (обычно азотом) с одновременным нагревом; ввод индивидуальных компонентов; гомогенизацию смеси и ее анализ. При этом измеряют количества индивидуальных компонентов, их давление, объемы или массы.

Методы с использованием давления. Давление газа в резервуаре измеряют с помощью точного манометра. Однако вследствие различных взаимодействий (межмолекулярных, электростатических), водородных связей, квантовых эффектов смешиваемые газы не подчиняются законам идеальных газов, что требует введения в формулу поправки с учетом фактора сжатия.

Объемные методы. Сосуд известной вместимости заполняют чистым газом при атмосферном давлении и температуре 20°С и вычисляют число молей. Количество разбавляющего газа определяют гравиметрически.

Гравиметрические методы. Используют специальные весы, позволяющие работать при больших нагрузках и высокой чувствительности, что устраняет погрешности, связанные с дозировкой посредством измерения давления или объема.

Методы с использованием жестких камер. Используют отдельные жесткие камеры, в которые вводят измеренное коли-

чество газа или жидкости. Камеры снабжают нагревателем и мешалкой. Для вытеснения смеси из камеры используют воздух, что приводит к непрерывному уменьшению концентрации вредного вещества. По этой причине можно отбирать не более 10% объема смеси во избежание уменьшения концентрации смеси в камере. Применяют жесткие последовательно соединенные камеры, что позволяет приготовлять смеси в количествах, зависящих от числа камер.

Метод с использованием гибких камер. Гибкие камеры изготовляют из пластмасс или алюминированных пластмасс. Были проведены исследования в течение 29 дней устойчивости газовых смесей в мешках с различной толщиной стенок из насыщенных полиэфиров (милар), фторированных полимеров (тефлон, тедлар) и алюминированных полимерных материалов (пятислойных) [165]. Анализ газовых смесей проводили методом инфракрасной спектроскопии, газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией.

В результате исследований было установлено, что изменение концентрации газовой смеси зависит от вида материала мешка, от загрязняющего вещества, от объема пробоотбора, относительной влажности, от диффузии через стенки, от поглощения вещества стенками. Возможно загрязнение смеси от материала, из которого изготовлен мешок. Показана стабилизация состава смесей при понижении температуры (—20°С) в течение 48 ч. В каждом отдельном случае для анализируемого вещества рекомендовано проведение исследований. Во избежание адсорбции гибкие камеры промывают азотной кислотой, затем водой, продувают кислородом или кондиционируют подходящей стандартной смесью.

Метод экспоненциального разбавления. Метод экспоненциального разбавления занимает промежуточное положение. Используют отдельную жесткую камеру, концентрация компонента в которой уменьшается по экспоненциальному закону с течением времени. Небольшое количество газа или жидкости вводят в камеру (снабжена мешалкой) известной вместимости, через которую с постоянной скоростью пропускают газ-разбавитель.

Метод широко используют, поскольку предполагается введение в газ-разбавитель любого газа, смеси газов известного состава или любой летучей жидкости. Он гибок, имеет низкую стоимость, не требует вспомогательного оборудования, с его помощью получают свежеприготовленные смеси в широком диапазоне концентраций с готовой линейной зависимостью.

Очевидными источниками погрешностей могут быть: колебания объема вводимого компонента, температуры, давления, скорости потока газа-разбавителя, неточное измерение времени, нарушение закона идеального газа при смешивании компонентов. Последняя погрешность является систематической, имеющей пос-

тоянное значение. Ее можно свести к минимуму путем создания конструкции камеры, исключающей мертвые объемы.

4.2. ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Динамические методы отличаются бо́льшим разнообразием по сравнению со статическими [166]. Они особенно ценны при приготовлении смесей реакционноспособных и неустойчивых, легко разлагающихся веществ, хранение которых практически невозможно.

Смешивание газовых потоков. Этот способ, называемый также «разбавлением потоков», основан на смешивании одного или нескольких потоков газов, скорость которых известна и регулируется соответствующими расходомерами [162]. Установка для многостадийного разбавления состоит из ряда элементов одинаковой конструкции, число которых равно числу ступеней разбавления. Смесь, полученная в первом элементе установки, точно делится, например, посредством капилляров, на два потока, причем поток, содержащий 10% объема смеси первоначального потока, вводится в следующий элемент, а второй поток удаляется за пределы установки. Поток разбавляющего газа, соответствующий 90% объема удаленной смеси, подается во второй элемент. Таким образом, концентрация измеряемого компонента во втором элементе получается в 10 раз ниже, чем в первом. Для подачи газа-разбавителя используют насосы, смешивающие газы в определенном отношении.

Правильность приготовления смеси зависит от правильности измерения скоростей потоков, для чего используют пузырьковые счетчики, капиллярные расходомеры, ротаметры с различными пределами измерений или прецизионные манометры. Для предотвращения адсорбции стенки установки изготовляют из стекла или тефлона.

Инжекционные методы. Методы используют для приготовления смеси жидкостей с различной летучестью в газе-разбавителе. Жидкость вводят в поток вручную шприцем или микрошприцем, шприцем с механическим приводом, шприцевым насосом. Для ускорения процесса приготовления смеси используют специальные атомизаторы, заглушки из стекловаты, нагрев, впрыск жидкости в поток инертного газа с последующим его разбавлением.

Мембранные методы. Методы основаны на законе Фика, устанавливающего зависимость скорости проницания газа от толщины, площади поверхности мембраны, коэффициента диффузии, константы растворимости и парциального давления по обе стороны мембраны. Концентрация измеряемого компонента, проходящего через мембрану, прямо пропорциональна коэф-

фициенту проницания и обратно пропорциональна молекулярной массе и скорости потока газа-разбавителя.

Все системы, используемые в мембранном методе, разделяют на: 1) двухфазную систему — жидкость и ее пары, сжиженный газ и его пары; 2) двухфазную систему — твердое тело и пары при повышенной температуре (например, *п*-формальдегид и формальдегид); 3) однофазную систему — газ или его смесь с инертным газом при атмосферном или насыщенном давлении.

Для мембран используют различные материалы: тефлон, силиконовую резину, полипропилен, полиэфир, поливинилфторид, полиамид, найлон, полиэтилен, дерево.

Среди мембранных устройств различной конструкции наиболее распространены проницаемые трубки. За рубежом в каталогах, выпускаемых изготовителями трубок, указаны такие параметры, как рабочая температура, материал трубки, толщина стенок, скорость проницания и срок службы [168]. Для градуировки трубок используют гравиметрический метод.

Наряду с проницаемыми трубками имеются конструкции мембранных устройств. Описаны лабораторные установки с использованием этих устройств, существуют многоканальные системы, позволяющие приготовлять многокомпонентные смеси [162].

К преимуществам мембранных методов следует отнести легкость автоматизации, компактность и простоту обслуживания. К недостаткам относят длительность выхода на рабочий режим, относительно высокую стоимость, необходимость использования специального оборудования для каждого мембранного устройства, непрерывное выделение компонента через мембрану.

Диффузионные методы. Методы основаны на принципе разбавления паров жидкости, диффундирующих из контейнера по капилляру или прямо из капилляра в пространство, через которое проходит газ-разбавитель [162]. При поддержании постоянных условий диффузии, т.е. геометрических размеров диффузионного сосуда, температуры, давления, скорости потока разбавляющего газа, получается газовая смесь, имеющая постоянную концентрацию диффундирующего компонента.

Имеется много различных видов диффузионных устройств, из них наиболее распространенными являются диффузионные трубки. В аналитической практике бóльшая часть устройств градуируется путем определения потери массы устройства на полумикро- или микровесах после продолжительного периода времени при условии термостатирования устройств. Градуировку можно осуществлять с помощью газовой хроматографии, путем измерения объема диффундирующей жидкости, по установлению времени равновесия, т.е. периода, после которого скорость диффузии становится постоянной.

Для приготовления многокомпонентных смесей используют

несколько диффузионных сосудов, заполненных отдельными компонентами. Описан ряд доступных установок, основанный на диффузионном принципе [167].

Метод испарения. Этот метод используют как в статических, так и в динамических условиях. Он основан на пропускании газа-разбавителя через слой жидкости или над ним. Для создания концентрации измеряемого компонента, соответствующего давлению насыщенного пара, скорость потока газа-разбавителя должна быть небольшой, а устройство должно иметь специальную конструкцию. Для этой цели используют барботеры различных типов (иногда их соединяют последовательно), U-образные абсорберы. Для увеличения поверхности контакта измеряемый компонент может быть нанесен на твердую подложку.

Используют также методы, основанные на получении насыщенного пара при пониженной температуре, непрерывное введение вещества в смеситель и испарение его при повышенной температуре, испарение при повышенной температуре вещества, находящегося в твердом состоянии при нормальных условиях. В большинстве случаев воздух предварительно увлажняют.

С помощью этого метода были получены смеси с воздухом SO_2, NO_x, H_2S, HCN и NH_3 путем пропускания воздуха над водными растворами соответствующих солей [168].

Электролитические методы. Процесс электролиза соответствующих растворов можно использовать для приготовления смесей компонентов с воздухом. С помощью этого метода можно получать следующие газы: O_2, H_2, N_2, Cl_2, CO_2, NO, $C_2H_6+2CO_2$, O_3+O_2, AsH_3+H_2, SbH_3+H_2, CO, H_2S, SO_2 [162].

Сочетание электролиза с химической конверсией продуктов электролитической реакции позволило получить: оксид углерода после каталитического восстановления диоксида углерода, полученного в процессе электролиза; диоксид азота после окисления электролитического NO кислородом, полученным в процессе электролиза; метан путем каталитического восстановления диоксида углерода, полученного в процессе электролиза.

Большое внимание уделено конструкции электролизеров, обеспечивающих количественный выход продуктов электролиза с одновременным разделением анодной и катодной ячеек.

Преимуществами этого метода являются специфичность, возможность конструирования портативных установок, простота применения устройства в качестве градуировочного модуля, простота автоматизации, возможность прерывания процесса получения компонента в любой момент, короткие времена откликов. К недостаткам, ограничивающим применение этого метода, относят необходимость использования специальной технологии и возможность отклонений от закона Фарадея вследствие испарения воды и истощения электролита. Простота изменения кон-

центраций измеряемого компонента (путем изменения тока электролиза) позволяет проверять приборы в различных точках их динамических диапазонов.

Методы с использованием химических реакций. Реакции термического разложения являются фундаментальным типом реакций, используемых для получения некоторых компонентов при создании смесей с воздухом. С помощью этого метода можно получать O_2, N_2, N_2O, NO_2, CO, CO_2, $(CN)_2$, Cl_2, CH_4. Температура реакций термического разложения может достигать 500°С и выше. Например, для получения CO_2 используют реакцию разложения при 200°С:

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

К этой группе методов относят пиролиз органических соединений, каталитическое окисление и реакции конверсии стабильных смесей. Последние используют для получения неустойчивых и химически активных смесей. Стабильные реагенты в виде газа или пара из газовых баллонов смешивают в реакционной камере, где образуется измеряемый компонент. Поскольку смесь получается только во время фактического использования, то измеряемый компонент не претерпевает изменений, даже если он обладает большой химической активностью.

Некоторые примеры использования химических реакций для получения компонентов в газовых смесях приведены ниже [162]:

$$C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O \text{ (в азоте)}$$

$$Fe(CO)_5 \xrightarrow{200°C} 5CO + Fe \text{ (в азоте)}$$

$$H_2 + Ag_2S \xrightarrow{500°C} H_2S + 2Ag \text{ (в азоте)}$$

$$H_2 + CoF_4 \xrightarrow{300°C} 2HF + CoF_2 \text{ (в азоте)}$$

$$6H_2O + Al_2S_3 \longrightarrow 3H_2S + 2Al(OH)_3$$

$$H_2O + CaC_2 \longrightarrow C_2H_2 + CaO$$

$$Cl_2 + 2NaClO_2 \longrightarrow 2ClO_2 + 2NaCl$$

$$H_2 + NiCl_2 \xrightarrow{600°C} 2HCl + Ni \text{ (в азоте)}$$

4.3. УСТАНОВКИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ПРАКТИКЕ КОНТРОЛЯ ВОЗДУХА

Из статических методов распространены методы отдельных и ряда жестких камер, гибких камер, гравиметрические методы, метод экспоненциального разбавления [5, 13]. Гибкие камеры (мешки из полиэтилена, лавсана) успешно используют при получении смесей вредных веществ с воздухом [14, 169, 170]. Из гравиметрических методов следует отметить метод многократного разбавления [171]. Смесь готовят в специальных металлических ампулах, а массы их компонентов определяют взве-

шиванием на аналитических весах ВЛА-200. В вакуумированный баллончик нагнетается масса вещества. После разбавления нагнетаемой под большим давлением массой газа-разбавителя смесь перемешивают, взвешивают и определяют начальную концентрацию. Для получения смеси меньшей концентрации часть образца переводят в вакуумированную емкость, а остаток смеси разбавляют новой массой газа-разбавителя. Эти операции повторяют многократно, получая смеси точно известного состава.

Из динамических методов наиболее популярны методы, основанные на принципе диффузии [13]. Для приготовления газовых или парогазовых смесей рекомендуется динамическая установка «Микрогаз» [13, 172], работающая в двух режимах без разбавления и с разбавлением потока газообразного вещества. Электрическое питание установки осуществляется от сети переменного тока напряжением 220 В, газовое питание — азотом ГОСТ 9293—74, давление 0,35 МПа. Рабочие температуры термостатируемой камеры — от 45 до 169°С, погрешность — не более ±0,05°С. Расход газа-носителя и газа-разбавителя — от 2 до 50 $дм^3$/ч, время выхода термостатируемой камеры на режим — не более 3 ч.

В динамической установке «Диффузия-2» реализован диффузионный капиллярный способ дозирования паров летучих жидкостей [13, 173]. Интервал приготовляемых концентраций — от 0,5 до 5 ПДК и более, температура кипения дозируемых жидкостей — от 35 до 185°С. Выход на режим постоянного дозирования — не более 15 мин с момента достижения температуры в термостате. Стабильность поддержания концентрации 3—5%, погрешность приготовления — до 3%. Проводится оптический контроль количества дозируемой жидкости. Переход от одной концентрации к другой осуществляется без нарушения режима дозирования, термостатирование и увлажнение приготовленной смеси — без изменения концентрации дозируемого вещества. Установка «Диффузия-2» аттестована во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева.

Принцип действия установки «Вихрь» основан на диффузии паров жидкой фазы дозируемого вещества через постоянное диффузионное сопротивление в поток газа-носителя с последующим разбавлением его потоком газа-разбавителя [13]. Для обеспечения стабильности массопереноса дозируемого вещества процесс диффузии проводят при постоянных температуре, давлении и постоянном потоке газа-носителя и газа-разбавителя. Эта установка обеспечивает сохранность метрологических характеристик в течение 24 ч без вмешательства оператора при поддержании расхода парогазовой смеси от 150 до 400 л/ч с погрешностью ±3,0% и температуры термостатирования камеры дозатора в диапазоне от 0 до 40°С с погрешностью

±0,1°С. Среднее квадратическое отклонение измерений по оксидам азота составляет 0,8%. Конструктивно установка выполнена в виде трех блоков.

Утвержденная Госстандартом «Методика приготовления парогазовых смесей МИ 102—76», рекомендующая применение диффузионных камер с пористой перегородкой [174], была использована с целью создания установки для получения смесей формальдегида с воздухом. Пары формальдегида, диффундирующие через стеклянную пористую перегородку термостатированного стального диффузионного дозатора, сдуваются непрерывным потоком очищенного воздуха. Получаемые концентрации формальдегида определяют фотометрическим или вольтамперометрическим методами [13].

Разработанные поршневые и ампульные диффузионные дозаторы [175] положены в основу установок, широко применяющихся для создания смеси вредных веществ с воздухом: спиртов, фосфорорганических пестицидов, ароматических, хлорсодержащих углеводородов, стирола и др. [5, 13].

На базе хроматографа «Цвет-102» разработана диффузионная установка для получения смесей фтороводорода и диоксида серы с воздухом [13]. Раствор фтороводородной кислоты и жидкий диоксид серы помещены в закрытый сосуд и трубку с порами определенных размеров. Установка прошла метрологическую аттестацию.

Для приготовления смеси аммиака с воздухом в концентрациях 30—120 мг/м^3 использован принцип диффузии паров вещества через полупроницаемую перегородку из политетрафторэтилена или поливинилхлорида [176]. Варьируя концентрацию раствора аммиака, температуру, применяемый материал и размеры трубок, можно получать стабильные ПГС в широком интервале концентраций. Погрешность поддержания температуры в термостате составляла ±0,2%. Концентрацию аммиака определяли фотометрическим методом. Проведенная метрологическая аттестация определила границы погрешности в пределах ±3,5%.

Простая диффузионная установка была применена для градуировки газового хроматографа ЛХМ-8 МД (4-я модель) с пламенно-ионизационным детектором и выяснения погрешности, влияющей на результаты определения вредных веществ в воздухе (на примере стирола) [177]. В качестве диффузионного дозатора использована емкость со сменным капилляром, помещенная в термостат. Для устранения неполноты перемешивания применена насадочная колонка-смеситель, заполненная стеклянными шариками. Узел отбора проб представляет собой петлю, соединенную с магистральной газовой линией таким образом, что адсорбционно-десорбционные эффекты не оказывают существенного влияния на результаты анализа.

С помощью установки была рассчитана погрешность опре-

деления градуировочного коэффициента и было установлено, что относительная ошибка его определения с помощью данной установки не превышает 5% и практически зависит от точности измерения хроматографических пиков.

Исследована возможность приготовления градуировочных смесей [178], содержащих фосфор $1{,}1 \cdot 10^{-8} - 2{,}1 \cdot 10^{-8}$ г/см^3. В качестве дозирующих устройств использовали диффузионный дозатор (длина 2,5 см, диаметр 4 мм), сатуратор (стеклянная трубка длиной 12 см, диаметром 13 мм, загруженная динохромом Н с одним из соединений фосфора), продуваемый стеклянный сосуд. Газовые смеси приготовляли путем помещения дозаторов в точно измеряемые термостатированные газовые потоки. Убыль массы дозируемых соединений, переходящих в газовую фазу, определяли гравиметрически на аналитических весах с точностью $\pm 0{,}1$ мг. В качестве дозируемых соединений использовали триметилфосфат (при температуре дозирования 75°С) и трибутилфосфат (45°С). Концентрацию фосфора определяли по приведенной формуле.

Принцип смешивания газовых потоков использован в конструкции переносного генератора газовых смесей расходомерного типа 655ГР02 [13]. Концентрации получаемой газовой смеси определяются соотношением объемных расходов смешиваемых газов. Дозирование потоков с заданными расходами осуществляется с помощью специально подобранных капилляров, что позволяет проводить разбавление в 2—100 000 раз. Конструктивно генератор выполнен в разъемном корпусе с передней и задней панелями, масса не более 6 кг. Диапазон концентраций приготовляемых смесей составляет по метану 2—150 мг/м^3, по оксиду и диоксиду азота 0,1—10 мг/м^3, по диоксиду серы 0,2—10 мг/м^3.

Разработано устройство, позволяющее дозировать одно и то же количество газа независимо от изменения температуры и давления окружающей среды [179]. Принцип работы дозатора заключается в том, что на один вход подают стандартный газ, на другой — воздух, устанавливая давление по образцовому манометру из расчета 1 кгс/см^2 для нормальных условий. В соответствии с номограммой для расчета параметров дозатора устанавливают показания манометра, закрывают дроссель, сохраняя давление в дозаторе в условиях произвольного изменения давления и температуры. Одновременно стандартный газ поступает в линию газа-носителя и в дальнейшем в разделительную колонку хроматографа. В связи с необходимостью герметичности устройства рекомендована ежедневная проверка соответствия показаний манометра номограмме.

Электролитический метод использован в динамической установке «Электролиз-1», предназначенной для приготовления смесей озона, хлора, брома, аммиака с воздухом в интервале от

0,5 до 10 ПДК [13]. Установка характеризуется высокой надежностью работы, получаемые газовоздушные смеси содержат электролитически чистые без примесей газы (хлор, бром, аммиак, озон). Выход вещества по току (кроме озона) согласуется с законом Фарадея. Установки аттестованы во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева.

Газоаналитическая установка ГАУ-1 предназначена для аттестации смесей оксида углерода с воздухом в концентрациях от 0,3 до 400 мг/м^3, в частности для поверки газоанализаторов «Палладий-1» и «1 М» (воздух производственных помещений) и «Палладий-2М» (атмосферный воздух) [180]. Принцип действия установки основан на измерении тока электрохимического окисления оксида углерода на поляризованном гидрофобизированном электроде. Окисление оксида углерода определяется чувствительностью электрода и концентрацией оксида углерода. Важным преимуществом метода, используемого в установке, является то, что по своей сущности он не нуждается в поверке другими средствами, поскольку в его основе лежит закон электролиза Фарадея. Кроме того, при работе на установке отсутствует проблема нуль-газа. Установка прошла государственную метрологическую аттестацию и широко используется для аттестации поверочных газовых смесей.

Разработан малогабаритный переносной электролизер для приготовления градуировочных смесей хлора, фтора и других газов с воздухом [181, 182]. Принцип его действия основан на электролизе через твердый электролит, расположенный коаксиально динамической ячейке, с последующим разбавлением полученного газа потоком воздуха до необходимой концентрации. Для получения хлора используют твердый электролит, представляющий собой прессованный фильтр-картон, пропитанный 40—60%-ным раствором хлорида меди. Один из электродов выполнен из угля и установлен с возможностью вертикального перемещения. Стабильные концентрации газа (например, хлора, 0,2—100 мг/м^3) создаются путем поддержания расхода разбавителя воздуха (1 л/мин $\pm$ 0,1), точной установки тока электролиза в интервале 10—20 мА. Погрешность аттестации $\pm$3% (отн.). Авторами даны критерии выбора твердого электролита и условия проведения электролиза.

Для получения смеси оксидов азота с воздухом использовали метод впрыскивания (инжекционный) в газ-разбавитель продуктов термического разложения растворов нитратов. Подачу раствора осуществляли шприцевым механическим дозатором, принцип работы которого основан на нагнетании раствора одним или одновременно двумя шприцами в камеру термического разложения. Концентрацию оксидов азота рассчитывали, исходя из концентрации раствора, скорости его нагнетания и подачи воздуха. Установлена возможность получения постоян-

ной заданной расчетной концентрации оксидов азота. Например, при скорости подачи 45%-ного раствора нитрата никеля 0,4 мл/мин и подачи воздуха 1,5 л/мин концентрация оксидов азота колебалась в пределах 0,29—0,31% (об.). При больших скоростях колебания несколько увеличиваются, однако отклонения не превышают 6—10% [183].

Описаны устройства микродозирования газовых смесей индивидуальных веществ, применяемые в отечественной и зарубежной практике: аммиака, сероводорода, диоксида серы, галогенсодержащих углеводородов, метана и пропана, озона, галогенов и галогеноводородов, оксидов азота, кислорода, оксидов углерода, гидридов сурьмы и мышьяка, циановодорода, ртути, паров горючих жидкостей, этилена и оксида этилена, пероксида водорода, диметиламина, тетракарбонила никеля, фосгена, водорода, серной кислоты, тетрафторида кремния [163].

4.4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СМЕСЕЙ АЭРОЗОЛЕЙ С ВОЗДУХОМ

Получение заданных концентраций аэрозолей в искусственных условиях представляет большие трудности. Существует ряд методов создания аэрозолей, например путем использования ингаляторов (глицерина в воде), метод образования некоторых аэрозолей путем химического взаимодействия газов и паров в присутствии твердых частиц, которые способствуют ускорению процессов конденсации [163]. К ним относят процессы образования хлорида аммония в присутствии газообразных аммиака и хлороводорода, окисление диоксида серы до триоксида и преобразование последнего в серную кислоту в присутствии паров воды, окисление диоксида серы под действием солнечного света до серной кислоты, взаимодействие серной кислоты и аммиака с образованием сульфата аммония.

Описаны устройства для получения аэрозоля серной кислоты в воздухе путем барботирования сухого азота через жидкий триоксид серы или путем диффузии триоксида серы через проницаемую трубку при (30—80) $\pm$ 0,1°С.

Для аттестованных аэрозолей должны быть известны среднеарифметический диаметр частиц, степень дисперсности и концентрация. С этой целью предпочтительно применение размерных реперов и динамических генераторов [163]. В качестве размерных аэрозольных реперов используют однородные по составу и габаритам частицы латексов из полистирола, поливинилтолуола, полистиролбутадиена и других полимерных материалов. Латексы, выпускаемые в виде эмульсий, переводят в аэрозоль путем их механического распыления и смешивания с сухим воздухом.

Работа генераторов аэрозолей основана на использовании двух подходов, предшествующих смешению аэрозолей с возду-

хом: предварительное измельчение материала; конденсация аэрозоля из пара. Ниже описаны некоторые генераторы аэрозолей, используемые в зарубежной практике [184].

Диспергирование материалов с помощью газовых струй. Порошок, предназначенный для создания аэрозольной смеси, после его обезвоживания поступает в генератор, в который по касательной через три сопла подается воздух, создающий высокую скорость вращения внутри корпуса генератора. Воздух с наиболее мелкими частицами (более крупные оседают или размельчаются от столкновения друг с другом) выбрасывается из генератора. Продолжительность эксплуатации генератора зависит от объема пресса. Производительность генератора составляет 10—20 л/мин, концентрация может достигать 100 мг/м^3. Генератор был использован для получения аэрозоля оксида церия.

Генератор с качающейся воронкой. Порошок из качающейся воронки (для более равномерного распределения частиц на поверхности), на дне которой располагается сито, подается на медленно вращающийся диск, с противоположной стороны которого происходит всасывание порошка для получения аэрозоля. Производительность генератора 10—100 л/мин, концентрация аэрозоля составляет от 20 мг до 1 г/м^3. Генератор использован для получения пылей синтетических материалов.

Аэрозольный генератор с вибрационным основанием. Сжатый воздух через вентиль и трубу-сушилку поступает через расходомер на вибрационное основание, соединенное с генератором. Вибрационное основание состоит из сита с мембранными фильтрами, на которых находится порошкообразная масса. Производительность этого генератора составляет несколько л/мин, концентрация аэрозоля составляет 20 мг/м^3. Отмечается стабильность работы этого типа генератора, который был применен для получения асбестового аэрозоля.

Аэрозольный стеклянный распылитель. Он хорошо себя зарекомендовал в лабораторных условиях. Через распылитель подаются водные растворы, которые, высыхая, образуют аэрозоль. В качестве красящих веществ чаще всего применяют флуоресцеин и метиленовый синий. Производительность распылителя от 1 до 20 л/мин, концентрация создаваемого аэрозоля от 0,1 до 100 мг/м^3, средний размер частиц от 2 до 5 мкм; стабильность получения аэрозолей высокая.

Ультразвуковые распылители. Водные растворы подаются по капиллярам в ультразвуковой распылитель, который может иметь вогнутое или плоское основание. Одновременно происходит подача воздуха. Средний размер капель около 3 мкм. Производительность распылителя 1 м^3/мин, концентрация аэрозоля от 1 до 100 мг/м^3. Генератор обладает высокой стабильностью при получении аэрозоля.

Генератор La Mer. Сжатый воздух или азот подают при помощи редуктора в распылитель, состоящий из стальной форсунки и небольшого циклона. Частицы раствора, проходя через трубку циклона, конденсируются, быстро высыхают. Образующийся аэрозоль по трубопроводам подается в зону нагрева, где перемешивается с нагреваемым воздухом, далее он конденсируется в специальных устройствах, образуя нужный аэрозоль. Для многих органических веществ, таких как масла, парафин, температура выпаривания составляет около 150°С, а температура зоны нагрева 200—250°С. Средний размер частиц равен приблизительно 1 мкм. Производительность — 10 л/мин, концентрация аэрозоля от 10 мг/м^3 до 1 г/м^3.

Глава 5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

5.1. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Газовая хроматография — одна из самых интенсивно развивающихся областей аналитической химии. Этот метод прочно вошел в практику не только научных исследований по химии и нефтехимии, биологии и медицине, но и в заводской контроль химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и газовой промышленности. Важной особенностью метода является возможность определения микропримесей в различных веществах, материалах, а также в объектах окружающей среды.

Газовая хроматография — один из наиболее перспективных методов анализа. Он позволяет быстро и эффективно решать такие задачи, которые ранее казались неразрешимыми или требовали огромных затрат времени и труда.

Метод газовой хроматографии позволяет в одном анализе определять качественный и количественный состав сложной смеси, содержащей до 100—200 летучих компонентов.

Высокочувствительные и селективные детекторы, используемые для регистрации результатов хроматографического разделения, позволяют определять микропримеси в концентрациях 10^{-10} % и менее.

Применение этого метода в препаративных целях позволяет получать высокочистые вещества, которые невозможно получить другими методами.

Газовая хроматография относится к физико-химическим методам анализа сложных веществ путем разделения их на индивидуальные компоненты или отдельные группы компонентов. Разделение основано на различном распределении молекул раз-

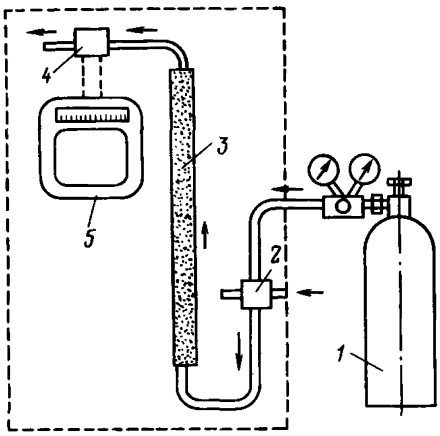


Рис. 5.1. Принципиальная схема газового хроматографа:
1 — баллон с инертным газом; *2* — устройство для ввода пробы; *3* — колонка; *4* — детектор; *5* — самопишущий прибор

деляемых компонентов между движущейся газовой и неподвижной фазами. Между этими фазами для каждого компонента устанавливается динамическое равновесие. Под действием потока газа-носителя компоненты анализируемой смеси с разными скоростями перемещаются вдоль хроматографической колонки.
Скорость перемещения определяется для каждого компонента константой его распределения между газовой и неподвижной фазами.

Скорость движения хроматографической зоны обратно пропорциональна константе распределения, т.е. хорошо сорбируемые компоненты продвигаются вдоль слоя сорбента медленнее, чем плохо сорбируемые. На рис. 5.1 изображена принципиальная схема газового хроматографа. Анализируемую пробу вводят через испаритель в поток газа-носителя, который служит для продвижения пробы через колонку и детектор. Колонка является основной частью хроматографа, в которой происходит разделение анализируемой смеси на составляющие компоненты. Разделенные компоненты пробы, выходя из колонки вместе с газом-носителем, фиксируются детектором. Сигналы детектора записываются на ленте регистрирующего прибора.

Существует два основных вида газовой хроматографии — газоадсорбционная и газожидкостная. В газоадсорбционной хроматографии неподвижной фазой служит твердый адсорбент, в газожидкостной хроматографии такой фазой служит жидкость, нанесенная тонким слоем на инертный носитель.

5.1.1. Хроматограмма и ее параметры

Выход компонентов из колонки вызывает сигнал, в результате чего на ленте самописца записывается хроматограмма. Каждому компоненту соответствует один пик. Время от момента ввода пробы до выхода максимума пика называют временем удерживания t. Очевидно, что компонент, абсолютно не сорбирующийся наполнителем колонки (например, воздух), пройдет через нее со скоростью, равной скорости движения газа-носителя за время t_0. Так как молекулы любого компонента пере-

двигаются через колонку со скоростью газа-носителя только во время пребывания в газовой фазе, то ясно, что время t', в течение которого эти молекулы связаны неподвижной фазой, равно

$$t' = t - t_0. \tag{5.1}$$

Полученную величину называют исправленным временем удерживания, т.е. временем удерживания компонента за вычетом времени удерживания несорбируемого компонента.

Второй основной характеристикой является удерживаемый объем — произведение времени удерживания на объемную скорость потока газа-носителя.

Значения времени удерживания или удерживаемого объема весьма существенно изменяются при незначительных колебаниях температуры колонки, давления газа-носителя, плотности набивки и других параметров. Поэтому приведенные характеристики недостаточно пригодны для целей идентификации. В практике чаще используют величины относительного времени удерживания или относительного удерживаемого объема. В этом случае время или объем удерживания одного из изучаемых веществ стандарта принимают за единицу, по отношению к которой выражают параметры удерживания остальных компонентов. Относительный удерживаемый объем определяют по формуле:

$$V_R = V'/V'_{ст}, \tag{5.2}$$

где V' — исправленный удерживаемый объем исследуемого вещества; $V'_{ст}$ — та же величина для вещества-стандарта.

Точность определения относительных параметров удерживания существенно снижается, если их величины становятся менее 0,1 или более 10. Поэтому, если возникает необходимость охарактеризовать относительными параметрами удерживания группу соединений, температуры кипения членов которой различаются более чем на 100—120°С, выбор стандарта и определение точных значений относительных параметров удерживания становятся затруднительными. В этом случае целесообразно использовать индексы Ковача I, предложившего характеризовать относительное удерживание соединений индексом, показывающим их положение на шкале логарифмов удерживаемых объемов нормальных алканов [185]. Удерживаемые объемы нормальных углеводородов характеризуются индексами, определяемыми путем умножения на 100 числа атомов углерода в их молекуле, а индекс Ковача для веществ других классов находят линейной интерполяцией по формуле:

$$I = 100N + [100n(\lg V_x - \lg V_n)/(\lg V_{N+n} - \lg V_N)], \tag{5.3}$$

где N — число атомов углерода в молекуле нормального алкана, имеющего

удерживаемый объем V_N, меньший удерживаемого объема исследуемого вещества, равного V_x; V_{N+n} — удерживаемый объем нормального алкана с числом углеродных атомов, на n большим.

Значение индексов зависит только от природы подвижной фазы, и даже температура оказывает на них относительно малое влияние. Поэтому применение их для идентификации сложных смесей дает достаточно надежные результаты.

В ряде руководств по газовой хроматографии приведены таблицы индексов удерживания для углеводородов, сложных эфиров, жирных кислот и др.

5.1.2. Хроматографические колонки и коэффициент разделения

Хроматографическая колонка должна быть изготовлена из материала, инертного по отношению к насадке, газу-носителю и анализируемой смеси. Материалами для изготовления колонок обычно служат нержавеющая сталь, медь, стекло, пластмассы. Колонки, применяемые в разных вариантах газовой хроматографии, различаются длиной и диаметром. Обычные насадочные колонки представляют собой трубки длиной 1—8 м, диаметром 3—6 мм. Капиллярные колонки диаметром 0,2—0,4 мм достигают длины 100 м и более. Препаративные колонки могут иметь диаметр от нескольких сантиметров до нескольких метров.

В газоадсорбционной хроматографии колонки заполняют активным сорбентом, обладающим способностью селективно адсорбировать компоненты пробы. В газожидкостной хроматографии наполнителем колонки служит инертный твердый носитель с нанесенной на него жидкой фазой. В случае капиллярной хроматографии жидкую фазу наносят на стенки капилляра.

Перед использованием колонку кондиционируют путем нагревания ее при температуре на 30—50°С выше рабочей в токе газа-носителя при отключенном детекторе.

По аналогии с дистилляционной колонкой хроматографическая колонка как бы состоит из ряда отдельных ступеней, на которых устанавливается равновесие компонента между двумя фазами — движущейся и неподвижной, несмотря на непрерывность процесса. Каждую такую ступень называют теоретической тарелкой. Чем больше теоретических тарелок приходится на единицу ее длины (1 м), тем острее и уже получаются пики.

Число теоретических тарелок n рассчитывают по формуле:

$$n=16(t/a_{1/2})^2, \qquad (5.4)$$

где t — время удерживания; $a_{1/2}$ — ширина пика на половине его высоты.

Для обычных набивных колонок число теоретических тарелок составляет 100—1000, для капиллярных колонок — сотни тысяч.

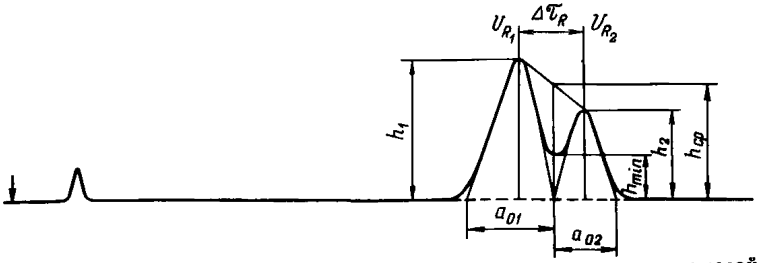


Рис. 5.2. Хроматограмма не полностью разделенных смесей

Длину колонки, приходящуюся на одну теоретическую тарелку, называют высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ). Эту величину H рассчитывают по формуле:

$$H=L/n, \tag{5.5}$$

где L — длина колонки.

В практике газовой хроматографии нередки случаи, когда пики отдельных компонентов разделяются не полностью (рис. 5.2). В этом случае качество разделения можно охарактеризовать отношением расстояния между максимумами пиков к их средней ширине. Это отношение называют степенью (критерием) разделения K_1.

$$K_1=\Delta V/[0{,}5(a_1+a_2)], \tag{5.6}$$

где ΔV — разность удерживаемых объемов соседних компонентов; a_1 и a_2 — ширина пиков на половине высоты.

Для анализа в большинстве случаев оказывается вполне достаточным критерий разделения, равный 0,5—0,7. При $K=1$ происходит полное разделение пиков. При прочих равных условиях критерий разделения будет тем больше, чем больше различие в параметрах удерживания компонентов.

5.1.3. Выбор неподвижной фазы и условий разделения

Выбор оптимальных параметров разделения сложных многокомпонентных смесей состоит в нахождении условий хроматографирования, обеспечивающих получение максимального количества разделенных компонентов. Эффективность разделения компонентов в газовой хроматографии определяется прежде всего выбором колонки (сорбента и неподвижной жидкой фазы). На практике наибольшее применение имеет газожидкостная хроматография, поэтому при разработке условий хроматографического разделения основной задачей является выбор неподвижной фазы (НФ) с оптимальными свойствами.

Выбор НФ тесно связан с их классификацией. Предложено

несколько классификаций НФ, однако наиболее часто для оценки селективности НФ применяют классификацию по полярности Роршнайдера. В этой системе классификации полярность сквалана принимается равной нулю, а β,β′-дициандиэтилового эфира — 100. Все остальные неподвижные фазы классифицируются в единицах относительной полярности. Число используемых НФ очень велико — около 1000 [186, 187].

В табл. 5.1 приведены НФ, рекомендуемые для разделения соединений различных классов. Наиболее часто для разделения неполярных и слабополярных веществ используют апиезон и силиконовые НФ, а для полярных — полиэтиленгликоли-400, -600, -15 000, -20 000.

В последнее время наметилась тенденция к ограничению числа используемых фаз для проведения рядовых анализов. В работе [189] приведен «рациональный ассортимент» на 55 отечественных НФ восьми типов, рекомендуемый авторами для хроматографического разделения.

После селективности основным требованием к НФ является ее низкая летучесть при температуре разделения. Имеются НФ, верхний температурный предел которых составляет 350—400°С, например поликарборанметилсиликоновые эластомеры (дексилы 300, 400), фенилметиленсиликоновые масла (OV-17, OV-7) и др. С помощью таких термостойких фаз можно проводить газохроматографический анализ веществ с высокой температурой кипения (ПАУ, пестициды и др.).

Присутствие кислорода и воды в газе-носителе резко снижает термостабильность НФ. Особенно чувствительны к кислороду полигликоли, твины и апиезоны. Полиэфиры в присутствии паров воды при высоких температурах могут подвергаться гидролизу. С повышением молекулярной массы термическая стабильность полимерных НФ, как правило, уменьшается. Так, все полиэтиленгликоли при температуре выше 150°С, а полиэфиры — выше 225°С подвержены термическому разложению.

При выборе условий газохроматографического анализа веществ существенную роль играет правильный выбор рабочей температуры колонки. Степень разделения и продолжительность анализа уменьшаются с повышением температуры. Используют два температурных режима процесса разделения: изотермический и с программированием температуры. В первом случае температура колонки должна примерно равняться температуре кипения наиболее летучего компонента или составлять среднее значение между температурой кипения самого низкокипящего и высококипящего компонентов смеси. При анализе сложных смесей веществ с большой разницей температур кипения изотермический режим не обеспечивает эффективного разделения веществ, поскольку при недостаточно высокой температуре высококипящие вещества не элюируются или элюируются очень медленно, а при высоких

Таблица 5.1. Наиболее распространенные неподвижные фазы, рекомендуемые для разделения различных соединений [188]

Неподвижные фазы	Максимальная рабочая температура, °С	Растворители	Разделяемые вещества
Апиезоны: H, L, K, G, M, N, W	200—350 (максимальная для L)	Мх, К, Т	Высококипящие вещества: сложные эфиры, альдегиды, кетоны, углеводороды
Бензилдифенил	100—120	Г, Т, Мх	Ароматические углеводороды и их изомеры, амины, жирные кислоты
Вазелиновое масло	100—130	Г, Э, Эп	Углеводороды одного гомологического ряда
н-Гептадекан	75	Г, Э, Эп	Легкие углеводороды
β, β′-Дициандиэтиловый эфир (оксидипропионитрил)	70—90	А, Мх	Вещества различных классов
β, β′-Дициандиэтилсульфид (тиодипропионитрил)	70	А, Мх	То же
Карбоваксы (полиэтиленгликоли): 300; 400; 600; 1000; 1500; 2000; 4000; 6000; 20М; 30М; 40М	100—250	Х	Спирты, альдегиды, кетоны, жирные кислоты, сложные эфиры (в присутствии воды)
Полипропиленгликоль (UCON-LB-550X)	200	Х, М	Общее применение
Полифениловые эфиры (пента, гекса, гепта, высшие)	250—450		Высококипящие углеводороды
Полиэтиленгликольадипинат (реоплекс-400, ПЭГА)	190—230	Х, Мх	Высшие жирные кислоты, спирты и другие кислородсодержащие соединения
Силиконы — полидиметилсилоксаны:			
ПМС-100	250	Т, Х, Мх, Э	Общее применение
ВКЖ-94	150	То же	То же
ДС-200, ДС-500 (США)	225—250	Х, Т	»
OV-101 (США)	300	Х	Общее применение (в частности, разделение метиловых эфиров высших жирных кислот)
Лукойл М (ЧСФР)	170	Х	То же
Эластомеры: СКТ (СССР), SE-30 (США), Е-301 (Англия), лукопрен М-50 (ЧСФР)	250—375	Х, Мх	»
Полиметилвинилсилоксановые каучуки: СКТВ (СССР), SE-31, SE-33 (США), лукопрен G 50 (ЧСФР)	220—300	Т, Х	»
Поликарборан — метилсилоксандексил 300 (США)	400—500	Б, Т, Х	Высококипящие вещества
Полиметилфенилсилоксаны: ПФМС-2, ПФМС-4, ПФМС-6 (СССР), ДС-701-705, ДС-710, ДС-550, OV-17 (США), MS-550 (Англия),	180—350	Х, Т, Э	То же

Продолжение табл. 5.1

Неподвижные фазы	Максимальная рабочая температура, °С	Растворители	Разделяемые вещества
лукойл МФ (ЧСФР), SE-52 (США)			
Полинитрилсилоксаны: НПС-50, НПС-100 (СССР), XF-1125, XF-1150, XE-60, OV-225 (США)	200—275	А, Х, Мх	Селективное разделение веществ различных классов
Полиорганофторсилоксаны: ФС-5, ФС-16, ФС-169, ФС-303 (СССР); OF-1, OV-210 (США); лукойл Х, лукойл Н (ЧСФР)	200—250 (150 для ФС-16)	Х, А, Э	То же
Сквалан	150—160	А, Мх	Углеводороды
Твины	80—180	Х, Мх	Полярные вещества
Триэтиленгликольдибутират	100	А	Углеводороды
1,2,3-трис (β-цианэтокси)-пропан	160—180	А, Мх	Вещества различных классов
Эфиры себациновой кислоты: дибутиловый, диоктиловый	100—150	А, Мх	Общее применение
Эфиры фосфорной кислоты: трибутиловый, трикрезиловый	100—120	А, Х	Углеводороды, кислоты, галогенсодержащие соединения
Эфиры фталевой кислоты: дибутиловый, дидециловый, диизоамиловый, динониловый, диоктиловый	100—150	А, Х, Мх	Общее применение

Примечание: А — ацетон, Б — бензол, Г — гексан, Т — толуол, Х — хлороформ, Мх — метиленхлорид, Э — диэтиловый эфир, Эп — петролейный эфир.

температурах не происходит разделения низкокипящих веществ. Поэтому в таких случаях необходимо прибегать к программированию температуры, которое может быть ступенчатым и линейным. В режиме программирования температуры необходимо после каждого анализа охлаждать колонку до первоначальной температуры.

На эффективность разделения смеси влияет также и размер проб. При большой пробе молекулы веществ в колонке начинают ассоциировать друг с другом, что приводит к асимметрии пиков. Обычно объем пробы на набивных колонках составляет от 0,2 до 10 мкл для жидкостей и от 1 до 10 мл для газов.

5.1.4. Твердые носители для газожидкостной хроматографии и адсорбенты для газоадсорбционной хроматографии

Выбору твердых носителей в газожидкостной хроматографии уделяется большое внимание. Принципы выбора носителя подробно рассмотрены в монографии [190].

Твердый сорбент должен обеспечивать равномерное покрытие жидкой фазой в виде однородной пленки. Основное требование к носителю — это пористость и инертность.

По способу получения диатомитовые твердые носители (состоящие в основном из диоксида кремния) разделяют на два типа. Носители первого типа, полученные прокаливанием диатомита при 900°С, имеют розовый цвет. Носители второго типа, полученные прокаливанием диатомита со специальными добавками, имеют белый цвет. К ним относятся хромосорб *W*, целит 545, хроматон N, сферохром 1, порохром, цветохром и др.

Наряду с диатомитовыми используют полимерные твердые носители (для разделения сильнополярных и агрессивных соединений) и реже — стеклянные шарики и пористые стекла.

При анализе углеводородов требования к инертности носителей не являются жесткими, и поэтому могут применяться разнообразные диатомитовые носители. Однако следует избегать применения носителей, подвергнутых высокотемпературной обработке, имеющих небольшую удельную поверхность (менее 3—4 $м^2/г$). Хорошие результаты при разделении углеводородных смесей можно получить при использовании динохрома Н, хромосорба Р, хезосорба AW.

Наиболее инертными и высокоэффективными носителями для разделения полярных веществ являются макропористые носители с небольшой удельной поверхностью и высокой однородностью пор: хромосорб W, порохром 1, хроматон N.

Кальцинированный диатомитовый носитель сферохром 1 имеет небольшую поверхность, большое количество микропор, поэтому его при возможности следует заменять на динохром 2 или вышеуказанные носители.

При использовании полярных НФ более эффективное разделение обеспечивает несиланизированные твердые носители.

Из полимерных твердых носителей наиболее часто применяют полихром 1 (политетрафторэтилен) при анализе водных растворов спиртов и особенно жирных кислот. К недостаткам его следует отнести низкую механическую прочность и высокую электризуемость. Полихром 1 легко комкуется, поэтому для равномерного заполнения колонки его необходимо охлаждать до 0°С. При температуре выше 180°С использовать полихром 1 не рекомендуется.

При анализе кислот стенки металлических колонок необходимо дезактивировать обработкой 1%-ным раствором фосфорной кислоты.

Характеристики некоторых твердых носителей для газожидкостной хроматографии приведены в табл. 5.2.

Газоадсорбционную хроматографию применяют реже газожидкостной. Список адсорбентов сравнительно невелик. На-

Таблица 5.2. Характеристики некоторых твердых носителей для газожидкостной хроматографии

Носитель	Насыпная плотность*, г/см³	Удельная поверхность, м²/г	Максимальное содержание НФ, %
Инертон (ЧСФР)	0,55	0,4—0,65	10
Хромосорб (США)	0,26	1	15
Хроматон ** (ЧСФР)	0,28 (0,23)	1	20
Порохром 1 (СССР)	0,26	1,5—1,8	20
Целит 545 (США)	0,30	1,5	25
Хромосорб (США)	0,60	0,5	5
Хезасорб (ЧСФР)	0,6	1,9	20
Хромосорб Р (США)	0,46	4	30
Стерхамол (ФРГ)	0,41	8	25
Динохром Н (СССР)	0,46	6	30
Сферохром 1 (СССР)	0,48 (0,54)	0,9	15
Сферохром 2 (СССР)	0,56	4	25
Порохром 3 (СССР)	0,32	2—4	25
Полихром 1 (СССР)	0,66	5,6	20
Рисорб (ЧСФР)	0,51	8,3	20
Полисорб (СССР)	0,33 (с антистатиком)	250—350	25

* При легком уплотнении вибратором.
** Выпускается нескольких марок.

иболее часто используют оксид алюминия, силикагель, молекулярные сита и полимерные сорбенты. Из последних наибольшее распространение в отечественной практике получил полисорб 1, представляющий собой сополимер стирола с дивинилбензолом. Полисорб 1 используют для разделения газов, легких углеводородов, водных растворов и смесей высокополярных низкомолекулярных соединений. Соединения, в том числе вода, элюируются в виде узких симметричных пиков. Полисорб 1 — слабоспецифичный адсорбент. Разделение веществ осуществляется в основном за счет дисперсионного взаимодействия. Полисорб 1 часто модифицируется небольшими (1—5%) добавками полярных и неполярных НФ. При увеличении содержания НФ (до 25%) полисорб 1 используют как специфичный твердый носитель.

Отдельные партии полисорба 1 имеют различные адсорбционные и селективные характеристики: удельную поверхность, размеры и распределение размеров пор, что затрудняет воспроизводимость анализа.

При обработке полисорба 1 в течение нескольких часов в аппарате Сокслета *метанолом или смесями метанол — бензол*, метанол — ацетон увеличивается удельная поверхность адсорбента и эффективность разделения, а также снижается электризуемость полисорба. Верхний температурный предел использования полисорба 1 около 220°С.

Необходимые сведения по адсорбентам и пористым полимерным сорбентам изложены в монографиях [191—193].

5.1.5. Детекторы

Детектор количественно определяет концентрацию (поток) анализируемых компонентов в газе-носителе после разделения их в хроматографической колонке. Характеристики детекторов в основном определяют точность и чувствительность всего анализа в целом. Детектор — один из важнейших узлов хроматографической установки. Поэтому история развития газовой хроматографии в известной степени представляет историю развития детектирования.

Современные газовые хроматографы снабжены несколькими типами детекторов. Наиболее часто используемые детекторы приведены в табл. 5.3.

Выбор наилучшего детектора определяется двумя его характеристиками: порогом чувствительности и селективностью. Порог чувствительности (предел обнаружения) — это минимальная концентрация вещества, надежно регистрируемая детектором. Селективность детектора — это свойство избирательно регистрировать определенный класс соединений. Общие характеристики детекторов описаны в монографии [194].

Принцип работы детектора по теплопроводности основан на изменении температуры чувствительных элементов в зависимости от теплопроводности газа-носителя. Он является универсальным детектором, регистрирующим все компоненты, теплопроводность которых отличается от теплопроводности газа-носителя. Наибольшая чувствительность достигается при использовании в качестве газа-носителя гелия, обладающего наиболее высокой теплопроводностью. Так как порог чувствительности этого детектора невысок, при определении микропримесей вредных веществ прибегают к их накоплению из воздуха на твердых сорбентах.

Таблица 5.3. Характеристики некоторых детекторов

Тип детектора	Область применения	Предел обнаружения, г
Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)	Органические соединения	10^{-10}
Электронно-захватный детектор (ЭЗД)	Галоген- и кислородсодержащие органические соединения	10^{-13}
Термоионный детектор (ТИД)	Фосфорсодержащие органические соединения	10^{-8}
Пламенно-фотометрический детектор (ПФД)	Серосодержащие органические соединения	10^{-11}
Детектор по теплопроводности (катарометр)	Органические и неорганические соединения	$10^{-3} — 10^{-5}$

Так, при определении оксида углерода на хроматографе с детектором по теплопроводности пробы отбирают на молекулярные сита 5 А при пониженной температуре с последующей термодесорбцией вещества, при определении стирола и акрилонитрила пробы отбирают на силикагель.

Действие ПИД основано на ионизации исследуемых соединений, которая возникает при их сгорании в пламени водорода. При этом появляется ионный ток, вызывающий сигнал детектора. Ток пропорционален концентрации веществ. При работе с этим детектором очень важно соблюдать соотношение расходов газа-носителя водорода и воздуха. Обычно оно должно быть 1:1:10. ПИД применяют лишь для анализа органических веществ, однако к формальдегиду, муравьиной кислоте и сероуглероду он нечувствителен.

Действие ЭЗД основано на измерении уменьшения ионного тока. В ионизационной камере под влиянием радиоактивного источника (тритий или никель) происходит ионизация газа-носителя (азота) с освобождением электронов. При попадании в детектор веществ, способных захватывать электроны, фоновый ток детектора снижается, благодаря чему возникает сигнал. ЭЗД относится к селективным детекторам, его широко применяют для анализа галогенсодержащих пестицидов. Электронное сродство соединений сильно зависит от природы и положения заместителей в молекуле вещества. Например, для галогенсодержащих соединений чувствительность ЭЗД уменьшается в ряду: иод>бром>хлор>фтор и возрастает с увеличением числа атомов галогенов в молекуле [195]. К алифатическим и ароматическим углеводородам этот детектор нечувствителен.

Для повышения чувствительности определения некоторых органических соединений их переводят в галогенпроизводные и анализируют с помощью ЭЗД. Так, анализ бромпроизводных стирола и фенола позволил повысить чувствительность их определения в 10 раз по сравнению с чувствительностью ПИД [196]. Превращение циановодорода в бромциан также дает возможность определять это соединение с ЭЗД на уровне и ниже ПДК, поскольку прямое определение HCN ввиду его высокой токсичности и малой чувствительности катарометра очень затруднительно.

Для определения серосодержащих органических соединений рекомендуется применять селективный пламенно-фотометрический детектор, чувствительность которого к ним очень высока, в то время как к углеводородам она на 3—4 порядка ниже.

Наряду с вышеуказанными детекторами в последние годы выпускают хроматографы с ультрафиолетовым детектором, который избирателен к ароматическим углеводородам, прежде всего к ПАУ. Он позволяет определять пикограммовые концентрации этих соединений.

В качестве детекторов используют также масс-спектрометры. Сочетание газовой хроматографии с масс-спектральным анализом (ГХМС) дает возможность надежно идентифицировать сложные смеси токсических веществ в воздухе.

5.1.6. Качественный анализ

Для качественной идентификации хроматографических пиков наиболее часто используют метод эталонных веществ. Он основан на сравнении хроматографических характеристик удерживания (время или объем удерживания) исследуемых компонентов с характеристиками эталонных (чистых) веществ. Однако следует иметь в виду, что этот метод дает надежные результаты в том случае, если известен состав анализируемой пробы, либо в случае идентификации веществ, относящихся к одному гомологическому ряду.

Предпочтительно этот метод применять с использованием неподвижных фаз различной полярности. Так, при анализе смеси полярных и неполярных веществ на колонке с суперполярной НФ [1,2,3-трис(цианэтокси)пропан] можно почти полностью отделить неполярные парафиновые углеводороды и олефиновые углеводороды от полярных ароматических углеводородов [197]. При этом неполярные соединения выходят из колонки практически одним пиком вскоре после ввода пробы, а полярные соединения (бензол и его гомологи) выходят значительно позже. Поэтому идентификация последних по чистым веществам не представляет труда.

К хроматографическим приемам идентификации относят также вычисление индексов удерживания Ковача, графической зависимости логарифмов объема удерживания от числа атомов углерода в молекуле анализируемого вещества, температуры кипения и др.

Для подтверждения идентификации по параметрам удерживания нужна дополнительная информация о составе анализируемой пробы с помощью селективных детекторов и реакционной хроматографии (см. гл. «Разделение и идентификация примесей»).

5.1.7. Количественный анализ

Для количественной интерпретации хроматограмм при определении микропримесей в воздухе чаще всего применяют метод абсолютной калибровки. Он заключается в измерении высоты или площади пика ($S=h\mu$, где h — высота пика, μ — ширина пика на половине его высоты) и построении графической зависимости указанных параметров от содержания вещества. На оси абсцисс обычно откладывают содержание анализируемого ве-

щества. В зависимости от того, в каких величинах выражено это содержание (мкг, мг, мкг/мл) и от того, исследуют ли парогазовую или жидкую пробу, формулы расчета концентраций вещества в воздухе C могут быть следующие:

$$C=a\cdot 1000/V_{\text{п}}, \tag{5.7}$$

где a — масса вещества, найденная по графику, мкг; $V_{\text{п}}$ — объем парогазовой пробы, введенной в хроматограф, мл; 1000 — коэффициент пересчета.

$$C=ab/V, \tag{5.8}$$

где a — концентрация вещества, найденная по графику, мкг/мл жидкой пробы; b — общий объем пробы, мл; V — объем отобранного воздуха, приведенный к стандартным условиям, л.

$$C=a\cdot 1000/V, \tag{5.9}$$

где a — масса вещества, найденная по графику, мг; V — объем отобранного воздуха, приведенный к стандартным условиям, л.

$$C=a\cdot b/(V_{\text{ж}}V), \tag{5.10}$$

где a — масса вещества, найденная по графику, мкг; b — общий объем жидкой пробы, мл; $V_{\text{ж}}$ — объем жидкой пробы, взятый для анализа, мл; V — объем отобранного воздуха, приведенный к стандартным условиям, л.

$$C=a/V_{\text{в}}, \tag{5.11}$$

где a — масса вещества, найденная по графику, мкг; $V_{\text{в}}$ — объем отобранного воздуха, л.

Недостатком метода абсолютной калибровки является влияние на результат анализа колебаний температуры колонки и скорости газа-носителя. Этих влияний можно избежать при использовании метода внутреннего стандарта. Метод основан на введении в анализируемую смесь известного количества стандартного вещества, которое полностью отделялось бы от исследуемых веществ. В качестве внутреннего стандарта может также быть одно из определяемых веществ. Содержание определяемого вещества вычисляют по формуле:

$$m=m_i\cdot S_m/S_i, \tag{5.12}$$

где m_i — количество стандарта; S_m — площадь пика компонента; S_i — площадь пика стандарта.

Для вычисления содержания вещества применяют метод нормализации площадей. Он заключается в том, что сумму площадей всех пиков с учетом поправочных коэффициентов принимают за 100%. Для вычисления содержания вещества в объемных процентах необходимо его площадь умножить на 100 и разделить на сумму всех площадей. Метод применим только в тех случаях, когда все компоненты известны и полностью разделены.

5.1.8. Хроматографы

Современные газовые хроматографы созданы по принципу блочной конструкции, включают детектор и вычислительную

Таблица 5.4. Хроматографы, выпускаемые отечественной промышленностью

Наименование и тип прибора	Назначение	Краткая техническая характеристика	Изготовитель и цена
Хроматограф газовый аналитический с цифровым заданием режима анализа серии «Цвет-500М», модели: 540, 550, 560, 570	Качественный и количественный анализ галоген-, азот-, фосфор-, серосодержащих пестицидов, а также веществ других классов с температурой кипения до 450°С	Типы колонок: набивные стальные, стеклянные длиной 1—3 м и капиллярные длиной до 30 м. Температурный режим: изотермический от —99 до +399°С и линейного программирования от —99 до +399°С со скоростью от 1 до 25 град/мин Детекторы: пламенно-ионизационный (ДИП), постоянной скорости рекомбинации (ДПР), термоионный (ДТИ), пламенно-фотометрический (ДПФ), по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационный для работы с капиллярными колонками (МДИП). Пределы обнаружения: $8 \cdot 10^{-7}$ мг/см^3 по пропану с ДТП; $4 \cdot 10^{-11}$ мг/см^3 по линдану с ДПР; $1{,}6 \cdot 10^{-9}$ мг/см^3 по сере в метафосе с ДПФ; $6{,}4 \cdot 10^{-11}$ мг/см^3 по фосфору в метафосе с ДПФ; $3{,}6 \cdot 10^{-10}$ мг/см^3 по метафосу с ДТИ; $6 \cdot 10^{-10}$ мг/см^3 по азобензолу с ДТИ; $1{,}6 \cdot 10^{-7}$ мг/см^3 по додекану с МДИП. Модели прибора отличаются набором детекторов. Во всех моделях имеется автоматическое вычисление концентраций веществ микропроцессорным интегратором. В модели 570 имеется обогатительное устройство для концентрирования примесей, а также устройство для равновесного пара. Предусмотрена одновременная работа двух детекторов и двух насадочных колонок. Время выхода на режим не более 2 ч. Срок службы не менее 8 лет.	Дзержинское ОКБА, от 11 640 до 16 000 руб. (в зависимости от модели)
Хроматограф переносной малогабаритный ХПМ-4	Раздельное или суммарное определение органических веществ в газовых или жидких смесях с температурой кипения компонентов до 150°С	Детекторы: ДИП, ДТП. Предел обнаружения по пропану, мг/см^3: $5 \cdot 10^{-7}$ с ДИП; $5 \cdot 10^{-5}$ с ДТП. Набор колонок длиной 0,5; 1; 2 м. Диапазон температур колонок: 50—200°С. Питание хроматографа от встроенных аккумуляторов или от сети переменного тока 220 В. Время выхода на режим 1 ч. Ввод пробы осуществляется газовым краном или шприцем. Время непрерывной работы в автономном режиме не менее 8 ч. Масса хроматографа при автономном питании 11 кг, габариты 450×320×455 мм	Дзержинское ОКБА, 2910 руб.
Хроматограф переносной ионный ХПИ-1		Детектор: кондуктометрический с пределом обнаружения $3 \cdot 10^{-6}$ мг/см^3 по хлориду натрия. Электропитание от аккумулятора +12 В или от сети переменного тока 220 В. Масса 12 кг, габариты 400×320×153 мм	Дзержинское ОКБА, 3000 руб.
Хроматограф промышленный унифицированный ХПУ-2 (во взрывозащищенном исполнении). Три модели для анализа газовых смесей: 10 с ДИП и ДТП, 20 с ДИП, 30 с ДТП; одна модель для анализа жидких смесей — 40 с ДИП		Детекторы: ДИП, ДТП. Предел обнаружения по углеводородам, мг/см^3: $1 \cdot 10^{-6}$ с ДИП, $1 \cdot 10^{-3}$ с ДТП	Дзержинское ОКБА, 10 185 руб.
Хроматограф газовый аналитический «Агат»	Анализ сложных смесей органических и неорганических соединений, пестицидов и других гетероциклических соединений, а также веществ микробиологического происхождения	Типы колонок: набивные и капиллярные. Детекторы: ДИП, ДТП, ДПР, ДПФ, ДТИ. Прибор выпускается в нескольких модификациях, различающихся набором детекторов. Диапазон рабочих температур колонок от 50 до 450°С. Имеются обогатительное устройство для концентрирования микропримесей и устройство равновесного пара. Оснащен интегратором и автоматическим дозатором	Опытный завод «Хроматограф», около 12 000 руб.

Продолжение табл. 5.4

Наименование и тип прибора	Назначение	Краткая техническая характеристика	Изготовитель и цена
Хроматограф газовый лабораторный, модель 3700	Анализ органических и неорганических газообразных и жидких соединений при выполнении различных аналитических работ	Изготовлен по лицензии фирмы «Вариан» (США). Детекторы: ДИП, ДЭЗ, ДТП. Пределы обнаружения: с ДИП $3{,}3 \cdot 10^{-12}$ г/с по пропану, с ДТП $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ % (об.) по пропану, с ДЭЗ $1 \cdot 10^{-13}$% (об.) по линдану — температура термостата колонок от —99 до +400°С. Время выхода на режим от 0,5 до 2 ч. Хроматограф имеет 4 испарителя, 4 колонки, 2-канальную газовую схему, цифровую индикацию рабочих параметров. Масса хроматографа не более 150 кг, габариты 1500×720×525 мм	Опытный завод «Хроматограф», 9000 руб.
Хроматограф газовый «Биохром-1», модель 18	Анализ сложных смесей веществ, в том числе биологического происхождения и лекарственных веществ	Является составной частью хроматографической приставки с автономной эффузионной камерой, предназначенной для совместной работы с масс-спектрометром. Колонки: набивные (металлические и стеклянные) и капиллярные. Диапазон температур колонок от —50 до +400°С. Масса 120 кг, габариты 950×510×480 мм. Срок службы не менее 6 лет	Опытный завод «Хроматограф», 7460 руб.
Хроматограф лабораторный универсальный «Биохром-1», модели 25 и 26	Качественный и количественный состав нелетучих высокомолекулярных соединений (полимеров, резин и др.) методом пиролитической газовой хроматографии. Анализ газовых и жидких органических соединений	Детектор: ДИП. Два типа пиролизеров: индукционного и филаментного типа. Пиролизер филаментного типа может работать в двух режимах: импульсном и медленного разогрева. Модель 26 имеет интегратор, модель 25 без интегратора. Диапазон температур термостата колонок от 50 до 400°С. Время выхода на режим не более 1,5 ч. Масса прибора 145—170 кг (в зависимости от модели), габариты 1550×500×650 мм	Опытный завод «Хроматограф», 8750 руб.
Хроматограф газовый лабораторный универсальный серии «Биохром-21»	Анализ сложных смесей веществ с применением насадочных колонок и методов хроматографии с программированием расхода газа-носителя хроматографии в парах воды и обратной продувки колонок	Прибор имеет сменную крышку — анализатор с пламенно-ионизационным микродетектором для работы со стеклянными капиллярными колонками (анализатор 1) и вторую крышку — анализатор с двумя ДИП для работы с металлическими и стеклянными насадочными колонками (анализатор 2). Снабжен интегратором. Время выхода прибора на режим не более 2 ч. Масса не более 190 кг, габариты 1220×480×510 мм	Опытный завод «Хроматограф», 12 000 руб.
Хроматограф «Газохром 3101» переносного типа	Экспресс-анализ продуктов горения различных видов топлива в котлоагрегатах электростанций, котлованах, печах и других топливных установках	Принцип действия хроматографа основан на проявительной хроматографии без нагрева колонок. Детектор комбинированный с двумя рабочими камерами: одна — для определения горючих компонентов по тепловому эффекту реакции горения, другая — для определения негорючих газов по теплопроводности. Предел обнаружения, % (об.): по $H_2 \leqslant 55 \cdot 10^{-4}$; по $CO \leqslant 1 \cdot 10^{-3}$; по $CH_4 \leqslant 1 \cdot 10^{-3}$; по $O_2 \leqslant 2 \cdot 10^{-2}$; по $CO_2 \leqslant 1 \cdot 10^{-1}$. Снабжен регистратором КСП-4. Время выхода на режим не более 2 ч. Питание воздухом от компрессора, вмонтированного в прибор. Масса прибора (без регистратора) 8 кг, габариты (без регистратора) 110×360×385 мм	Опытный завод «Хроматограф», 760 руб.

технику для обработки хроматограмм. В комплект хроматографа могут входить приставка для обогащения пробы, пиролитическая ячейка для пиролиза нелетучих веществ и др.

Выпускаемые в СССР хроматографы представлены в табл. 5.4.

5.1.9. Дозаторы для ввода проб в хроматограф

Дозатор — устройство для ввода в хроматографическую колонку газовой, жидкой или твердой пробы. Пробу вводят либо непосредственно в поток газа-носителя, либо в определенный дозируемый объем, из которого она с помощью потока газа-носителя транспортируется в колонку. Устройства для ввода проб находятся непосредственно у входа в колонку или вблизи нее. Место ввода пробы (испаритель) представляет собой небольшую емкость, соединенную с началом хроматографической колонки и снабженную самоуплотняющейся термостойкой резиновой мембраной. Мембрану меняют примерно через 100 проколов, иначе нарушается герметичность системы. Прилагаемые к хроматографу мембраны могут выдерживать нагрев до 250—300°С.

Ввод газообразных проб осуществляется в большинстве случаев через испаритель обычным медицинским шприцем. Проба должна вводиться за минимальное время («пробковый метод») во избежание разбавления пробы газом-носителем. Испаритель хроматографа при определении некоторых соединений в воздухе (например, оксида углерода) модифицируют, что вызвано необходимостью повышения чувствительности определения. Для этого в систему испарителя помещают U-образную трубку с кусочками нихромовой проволоки (катализатор) для конверсии оксида углерода в метан, определяемого на ПИД с высокой чувствительностью [198].

Широко распространен метод ввода газовых проб с помощью крана-дозатора и дозируемых объемов. Этот метод дает более воспроизводимые результаты, но трудоемок. Основными деталями крана-дозатора являются корпус с шестью штуцерами и шток с резиновыми прокладками. Он находится обычно на верхней панели термостата колонок (в хроматографах «Цвет»). Дозируемые объемы составляют 0,25—2 $см^3$. Для предотвращения адсорбции проб на внутренней поверхности предусмотрено термостатирование кранов-дозаторов (например, в хроматографе «Цвет-560М»).

Жидкие пробы вводят микрошприцем только через испаритель хроматографа. Существуют различные типы микрошприцев, они позволяют отбирать объемы от 0,2 до 100 мкл. Обычно используют стеклянные микрошприцы (МШ-1, МШ-10) вместимостью 1 и 10 мкл, поставляемые Дзержинским ОКБА.

Известен также другой способ ввода жидких проб — в запаянной ампуле. Ампулу с определенной массой вещества помещают в специальное приспособление с винтом, которое включают в линию газа-носителя и раздавливают винтом. После этого газ-носитель уносит испарившуюся пробу в колонку.

Твердые пробы вводятся в колонку с помощью специальных приспособлений, имеющихся в некоторых современных хроматографах.

При работе со стеклянными микрошприцами для регулирования объема жидкости в шприце можно пользоваться следующей методикой [199]. Набрать в шприц жидкости в 2 раза больше того объема, который требуется ввести, предварительно удалив из шприца воздух. Затем перевернуть шприц иглой вверх, проколоть кусочек ткани, которая бы адсорбировала жидкость. В таком положении оставшийся воздух перемещается в верхнюю часть шприца. Затем продвигать поршень до нужного объема, при этом весь воздух, оставшийся в шприце, будет вытеснен. Вводить иглу шприца через мембрану как можно глубже, нажать на поршень и через 1—2 с вынуть иглу (придерживая поршень пальцем) по возможности быстро и плавно.

Для очистки шприца от высококипящих жидкостей его промывают легколетучим растворителем (ацетон, этанол). Затем поршень надо вынуть и шприц высушить, продувая его воздухом с помощью вакуумного насоса. Далее поршень протирают тканью и вставляют в цилиндр.

При затуплении углы ее можно заострить на точильном камне.

5.1.10. Приготовление сорбентов

Эффективность разделения зависит не только от правильного выбора неподвижной фазы и твердого носителя, но и от способа приготовления сорбента (наполнителя колонки). Способ приготовления сорбента должен удовлетворять двум требованиям — однородности и равномерности покрытия поверхности твердого носителя неподвижной фазой. Известны два способа нанесения НФ на носитель: с использованием растворителя и без растворителя.

Первый способ, получивший наибольшее применение, сводится к следующему. Взвешенный твердый носитель помещают в фарфоровую чашку, заливают раствором точно взвешенной НФ в подходящем летучем растворителе и сразу перемешивают. Объем раствора должен быть таким, чтобы твердый носитель был покрыт раствором полностью. Далее избыток растворителя удаляют путем испарения при комнатной температуре (в случае легкокипящих растворителей) при осторожном перемешивании

стеклянной лопаточкой до сыпучего состояния; в случае менее летучих растворителей смесь нагревают на водяной бане или под инфракрасной лампой. Наиболее подходящие растворители для неподвижных фаз указаны в справочной литературе.

Для равномерного покрытия твердого носителя при нанесении небольшого количества НФ (менее 10%) сорбент рекомендуется готовить в круглодонной колбе, а растворитель удаляют испарением в ротационном вакуумном испарителе. Остатки растворителя из сухого сорбента удаляют нагреванием массы в сушильном шкафу.

Второй способ нанесения НФ заключается в энергичном встряхивании носителя с отвешенным количеством маловязкой неподвижной фазы (типа вазелина).

При любом способе приготовления сорбента наносят 3—20% от массы носителя неподвижной фазы. Способам приготовления сорбентов и выбору количества НФ посвящена монография [200].

В продаже имеются готовые сорбенты (производства ЧСФР), приготовленные с использованием эффективных твердых носителей (в том числе силанизированных) и неподвижных фаз для анализа различных смесей веществ.

5.2. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Тонкослойная хроматография (хроматография на пластинках) является эффективным микрометодом анализа сложных смесей веществ. Преимущество этого метода перед бумажной хроматографией — быстрота разделения веществ, устойчивость слоя по отношению к агрессивным проявителям и нагреванию и часто значительно бо́льшая чувствительность, чем на бумаге (от 0,005 до 0,1 мкг). Метод находит широкое применение в химических, биологических и медицинских исследованиях.

Основы метода тонкослойной хроматографии подробно описаны А.А. Ахрем, А.И. Кузнецовой [201] и Э. Шталем [202].

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) заключается в следующем: на одну сторону небольшой стеклянной пластинки наносят тонкий слой сорбента. На стартовую линию пластинки наносят пробы веществ и их смесей и край пластинки, ниже стартовой линии, погружают в систему растворителей. По мере продвижения жидкости по пластинке происходит разделение смеси веществ. Границу подъема жидкости (линию фронта) отмечают, пластинку сушат и проявляют. Отмечают положение пятен, отвечающих исследуемым веществам и находящихся между линией старта и линией фронта жидкости (рис. 5.3). Для этого измеряют расстояние от центра пятна до стартовой линии (отрезок *АБ*), определяют расстояние от линии фронта жидкости до стартовой точки (отрезок *АВ*). Отношение отрезков *АБ* и *АВ* обозначают R_f.

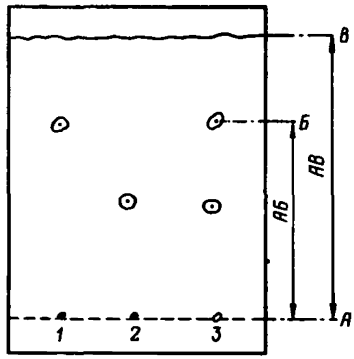


Рис. 5.3. Схема разделения смеси веществ на пластинке с тонким слоем сорбента:
А — линия старта; *Б* — центр пятна; *В* — линия фронта; *1,2* индивидуальные вещества; *3* — смесь *1* и *2*

Таким образом, величина $R_f = АБ/АВ$ характерна для данного соединения на данном сорбенте и в данной системе и зависит от качества и активности сорбента, толщины слоя, качества растворителей, количества нанесенного вещества, длины пробега растворителей, положения стартовой линии и почти не зависит от температуры.

Для надежности идентификации веществ при определении R_f применяют метчики — «свидетели». Для этого на пластинке вместе с разделяемой смесью веществ хроматографируют известное вещество — «свидетель», а положение пятен на хроматограмме выражают в виде отношения значения R_f исследуемого вещества к значению R'_f свидетеля (R_s):

$$R_s = R_f / R'_f. \qquad (5.13)$$

Для разделения смесей веществ в тонком слое сорбента применяют адсорбционную, распределительную и ионообменную хроматографии. Их классификация основана на характере сил, действующих между растворенными веществами и твердой или жидкими фазами, с которыми они соприкасаются. На практике эти процессы почти никогда не протекают изолированно.

5.2.1. Адсорбционная хроматография

Абсорбционная хроматография основана на сорбции растворенного вещества поверхностью сорбента. Во время хроматографирования происходит непрерывный процесс сорбции растворенного вещества на поверхности сорбента. Когда число частиц, адсорбирующихся на поверхности в единицу времени, равно числу частиц, покидающих поверхность, или скорость сорбции равна скорости десорбции, наступает состояние адсорбционного равновесия.

Кривую, выражающую зависимость между количеством адсорбированного вещества из раствора и концентрацией вещества в растворе после установления адсорбционного равнове-

сия при постоянной температуре, называют изотермой Фрейндлиха и выражают уравнением:

$$n = aC^{b}, \qquad (5.14)$$

где n — количество вещества, адсорбированного единицей поверхности; a и b — величины, постоянные для данной системы: адсорбирующееся вещество — адсорбент; C — концентрация вещества в растворе.

В идеальном случае функция разделения линейна и изотерма адсорбции — прямая линия.

Практически на хроматограмме происходит диффузия пятен и равновесие между сорбцией и десорбцией устанавливается не сразу. Поэтому в действительности изотерма адсорбции нелинейна, а пятна веществ на хроматограмме резко очерчены сверху и размыты снизу в виде «хвостов», обращенных к стартовой линии. «Хвосты» тем меньше, чем меньше вещества нанесено на стартовую линию.

Для эффективного разделения смесей веществ большое значение имеет выбор сорбента подходящего качества и активности. Некоторые сорбенты, например оксид алюминия и силикагель, могут вызвать в процессе хроматографирования побочные реакции. При выборе сорбента нужно исходить из свойств разделяемых соединений: их растворимости (гидрофильность, гидрофобность), содержания и характера функциональных групп. Если вещество обладает слабым сродством к сорбенту, то используют активные сорбенты и слабополярные растворители, стоящие в начале элюотропного ряда по Шталю: гексан, гептан, циклогексан, тетрахлорметан, бензол, хлороформ, эфир, этилацетат, пиридин, ацетон, этанол, метанол, вода. И наоборот, если вещество сильно адсорбируется адсорбентом, то применяют слабоактивные сорбенты и сильнополярные растворители.

В тонкослойной хроматографии применяют главным образом следующие сорбенты: силикагель, оксид алюминия, кизельгур, силикат магния, флоризил, целит, целлюлозу.

Для разделения смесей веществ обычно применяют системы, состоящие из нескольких растворителей.

Адсорбционная способность вещества зависит от его строения. Насыщенные углеводороды адсорбируются слабо или совсем не адсорбируются. Введение двойных связей, особенно сопряженных, увеличивает адсорбционную способность соединений. Функциональные группы в еще большей степени усиливают способность веществ к адсорбции. Адсорбционная способность функциональных групп увеличивается в ряду: $CH{=}CH < OCH_3 < COOR < C{=}O < CHO < SH < NH_2 < OH < COOH$. Если присутствует одновременно несколько заместителей, то закономерность эта изменяется.

5.2.2. Распределительная хроматография

Распределительная хроматография основана на распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкостями, в кото-

рых оно растворяется, причем одна из жидкостей (неподвижная фаза) удерживается подходящим, по возможности инертным, твердым носителем. Разделяемые вещества должны быть более растворимы в неподвижной фазе. Растворитель — подвижная фаза — продвигается через неподвижную фазу и увлекает разделяемые вещества, нанесенные на пластинку.

В процессе хроматографирования каждое вещество распределяется между подвижной и неподвижной фазами до тех пор, пока не будет достигнуто состояние равновесия, константа которого зависит от выбранных растворителей и природы хроматографируемого вещества. Эту величину α называют коэффициентом распределения Нернста:

$$\alpha = C_1/C_2 = \text{const}, \tag{5.15}$$

где C_1 и C_2 — концентрации вещества в обеих фазах.

Вследствие различия в коэффициентах α вещества будут с различной скоростью двигаться по пластинке и тем самым отделяться друг от друга. Величина R_f в идеальном случае может быть вычислена из коэффициента распределения α при помощи следующего выражения:

$$1/R_f = 1 + K\alpha,$$

где K — константа, зависящая от сорбента-носителя.

Практически значение R_f, полученное на хроматограмме, не всегда совпадает с теоретически рассчитанным, поскольку трудно учесть сорбцию вещества на носителе.

В качестве носителя для неподвижной фазы применяют в основном те же сорбенты, что и в адсорбционной хроматографии: силикагель, кизельгур, целит, целлюлозу.

При выборе растворителей для распределительной хроматографии пользуются каким-либо из известных рядов, в которых растворители расположены по их склонности к образованию водородных связей.

При разделении полярных (гидрофильных) соединений неподвижной фазой обычно служит вода, а подвижной фазой — не смешивающийся с ней менее полярный органический растворитель, к которому добавляют воду или который насыщают водой.

Для разделения неполярных (гидрофобных) веществ применяют распределительную хроматографию с обращенной фазой. В этом случае слой носителя пропитывают неполярными веществами, такими как ундекан, парафиновое масло, тетрадекан и др. Подвижной фазой служат полярные органические растворители, которые обычно насыщают неподвижной фазой.

Для разделения веществ со средней полярностью в ка-

честве неподвижной фазы применяют некоторые нелетучие полярные жидкости, например формамид, полиэтиленгликоль. Подвижной фазой служат неполярные жидкости, начиная от хлороформа и кончая гептаном, насыщенные неподвижной фазой. Количество растворителя (неподвижной фазы), необходимое для пропитки пластинки, должно быть точно определено. Пробу вещества наносят на пластинку перед ее пропиткой, а иногда после того, как слой уже пропитан неподвижной фазой.

При хроматографировании в тонком слое сорбента обычно применяют адсорбционную хроматографию, которая проще по выполнению.

При помощи адсорбционной и распределительной хроматографии разделяются вещества, различающиеся природой, числом и характером полярных и неполярных заместителей, структурные и пространственные изомеры и вещества с другими различиями в строении.

5.2.3. Сорбенты для ТСХ

Наиболее широкое применение в ТСХ нашли силикагель и оксид алюминия. Силикагель для ТСХ должен иметь крупнопористое строение, размер зерен 40—100 мкм (150—400 меш) и влагоемкость не менее 90—100%. Для отделения примесей силикагель кипятят с разбавленной хлороводородной кислотой (1:1), а затем промывают дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора в промывных водах. После чего его сушат на воздухе, а затем — при 120°С в течение 48 ч.

Силикагель адсорбирует ненасыщенные, ароматические или полярные молекулы благодаря образованию водородных связей.

Оксид алюминия для ТСХ применяют кислый, нейтральный, основной различной активности по Брокману, что связано с различным содержанием в сорбенте воды:

Активность	I	II	III	IV	V
Содержание H_2O, %	0	3	6	10	15

Чем больше содержание воды, тем ниже активность оксида алюминия.

Для получения сорбента нужной активности к обезвоженному сорбенту добавляют соответствующее количество воды, встряхивают смесь в банке с притертой пробкой 5—10 мин и оставляют на ночь. Хранят сорбент в банке с притертой пробкой.

Кизельгур (диатомитовая земля) является более слабым сорбентом, чем силикагель и оксид алюминия. Применяют его обычно в распределительной хроматографии для разделения полярных соединений. Используют целит 545, силикат магния, флоризил, в состав которого входит MgO (15,5%), SiO_2 (84%)

и Na_2SO_4 (0,5%). В качестве сорбента применяют также целлюлозные сорбенты. Их получают физической и химической обработкой природного полимера (целлюлозы) и условно делят на ионообменные целлюлозы и немодифицированную целлюлозу.

Немодифицированную (микрокристаллическую) целлюлозу получают путем гидролиза из сульфитной целлюлозы. Ее выпускают в виде однородного порошка, сильно набухающего при поглощении воды. Она сравнительно устойчива к действию разбавленных кислот и щелочей, органических растворителей и окислителей при обычной температуре. В лабораторных условиях целлюлозный порошок готовят кипячением 800 г хлопковой целлюлозы с 5 л 10%-ного раствора хлороводородной кислоты в 96%-ном этаноле в течение 20—25 мин. После чего целлюлозу промывают водой, метанолом, высушивают на воздухе и просеивают через сито (75—100 мкм). Немодифицированную целлюлозу применяют в качестве носителя при распределительной хроматографии для разделения спиртов, фенолов, аминов, аминокислот, алкалоидов, антибиотиков и др. [203].

Ионообменные целлюлозы содержат кислые или основные функциональные группы, которые вводят методами химического модифицирования. Благодаря хорошей проницаемости больших молекул ионообменные целлюлозы применяют для разделения высокомолекулярных полиэлектролитов. Анионообменные целлюлозы ДЭАЭ (диэтиламиноэтилцеллюлоза), ТЭАЭ (триэтиламиноэтилцеллюлоза) и другие применяют для разделения гормонов, ферментов, полисахаридов, аминокислот. Катионообменные целлюлозы Ф (фосфатцеллюлоза), КМ (карбоксиметилцеллюлоза) применяют для разделения и очистки альбуминов, ферментов, гормонов, основных аминокислот, пептидов, липидов. Выпускают ионообменные целлюлозы двух видов: порошковые и волокнистые.

В качестве сорбентов для ТСХ применяют полиамидный порошок, получаемый из поликапролактама, и сефадексы. Последние представляют собой сшитые декстраны (гидрофильные полисахаридные цепи, образующие устойчивую трехмерную макромолекулярную структуру). Сефадекс практически не имеет ионных групп, его полярность обусловлена содержанием в нем большого количества гидроксильных групп. Разделяющая способность сефадексов зависит от степени сшивания молекул полисахаридной цепи друг с другом и размера молекул разделяемых веществ.

Возможно применение модифицированных сорбентов. Так, поверхность адсорбента может иметь гидрофобные свойства благодаря пропитке его минеральными маслами, парафинами, силиконовыми маслами. Для придания гидрофильности сор-

Таблица 5.5. Характеристика адсорбентов для ТСХ [204, 205]

Адсорбент	pH	Добавки к сорбенту	Зернение, мкм
Силикагель «Мерк» (ФРГ):			
60 *G*	6,8—7,0	Гипс (13%)	10—40
60 G_{254}	6,8—7,0	Гипс (13%)+ФИ$_{254}$*	10—40
Силикагель (LB, ЧСФР):			
$L\frac{5}{40}$**	6—7	—	5—40
LL_{254}	6—7	ФИ$_{254}$	5—40
$LS_{5/40}$	6—7	Гипс (13%)	5—40
LSL_{254}	6—7	Гипс (13%)+ФИ$_{254}$	5—40
Силперл (ЧСФР)***	6—7	—	—
Оксид алюминия Woëlm (ФРГ):			
основной (ДС)	9,0	—	30
нейтральный (ДС)	7,5	—	30
кислый (ДС)	4,0	—	30
$G_{ДС}$	—	Гипс (10%)	30
Силикат магния Woëlm (ФРГ)[4]*	10	—	30
Флоризил TLG (США)[5]*	8,5	—	—
Оксид алюминия $L_{5/40}$ (ЧСФР):			
нейтральный	6,8	—	5—40
основной	9—11		
$LL_{254\ 5/40}$	9—11	ФИ$_{254}$	5—40
$LS_{5/40}$	9—11	Гипс (10%)	5—40
$LSL_{5/40}$	9—11	Гипс (10%)+ФИ$_{254}$	5—40

* ФИ$_{254}$ — флуоресцентный индикатор: цифра 254 означает длину волны (нм) УФ-излучения, вызывающего флуоресценцию индикатора.
** Цифры 5/40 — интервал зернения сорбента от 5 до 40 мкм.
*** Крупнопористый силикагель, имеющий шарообразную форму зерен.
[4]* Приблизительный состав: $2MgO \cdot 3SiO_2 + H_2O$.
[5]* Химический состав: 15,5±0,5%MgO, 84±0,5%SiO_2, 0,5—1,0% Na_2SO_4.

бентам поверхность пластинок с силикагелем может быть обработана формамидом, гликолями, буферными растворами.

Адсорбенты для ТСХ могут содержать также добавки связующего (5—20% гипса или 2—5% крахмала) и добавки флуоресцирующего вещества. Флуоресцирующие слои применяют обычно для обнаружения пятен нефлуоресцирующих веществ, способных поглощать лучи УФ-света. Для приготовления такого слоя к сорбенту обычно добавляют вместо воды водные растворы флуоресцирующих веществ или смешивают сорбент с флуоресцирующим веществом, а затем к этой смеси добавляют нужное количество воды.

В качестве флуоресцирующих веществ применяют смешанные сульфиды цинка и кадмия, силикат цинка, родамин Ж-6, фосфор, морин и др.

Некоторые из выпускаемых за рубежом для ТСХ адсорбентов представлены в табл. 5.5.

5.2.4. Пластинки для ТСХ

Приготовление пластинок с тонким слоем сорбента. Тонкий слой сорбента наносят на квадратные и прямоугольные стеклянные пластинки различных размеров. Обычно применяют пластинки длиной 15—20 см, шириной 4—20 см. Для хроматографирования на микропластинках служат предметные стекла (2,5×7,6 см). Для приготовления закрепленного слоя сорбента на стекле используют какой-либо фиксатор (гипс, крахмал).

На подготовленные вымытые и высушенные пластинки наносят сорбционную массу, состоящую из сорбента, фиксатора и воды, и разравнивают ее при помощи прибора для нанесения слоя или без прибора по поверхности пластинок. Сушат пластинки на воздухе при комнатной температуре 15—20 мин на горизонтальной поверхности и активируют, нагревая 30 мин в сушильном шкафу при 110°С. При этом получают слой II—III активности по Брокману.

Для получения сорбционной массы смешивают сорбент, содержащий в основном от 5 до 10% гипса, с дистиллированной водой в отношении 1:2. Для этого сорбент и гипс растирают сначала с 70% необходимой воды в фарфоровой ступке до получения однородной пасты. Затем добавляют при размешивании остальные 30% воды. Весь процесс должен быть закончен за 1—2 мин, и смесь сразу наносят на пластинку. Толщина слоя обычно составляет 250—300 мкм.

При нанесении слоя сорбента рекомендуется пользоваться специальными приборами, которые входят в комплект оборудования для ТСХ. Приготовленные пластинки хранят в эксикаторе над силикагелем или хлоридом кальция.

Для приготовления микропластинок с тонким слоем сорбента его наносят на небольшую пластинку (7,6×2,5 см) прямым погружением пластинки в суспензию сорбента в растворителе (хлороформ, метанол). Примеры получения таких пластинок описаны в работе [201].

Для приготовления пластинок с незакрепленным слоем сорбент насыпают на стекло, лучше матовое, и разравнивают валиком из нержавеющей стали, у которого на концах утолщения 0,5—1 мм. Можно пользоваться также стеклянной трубкой с надетыми на концы кусочками каучуковой трубки. Расстояние между кусочками каучуковой трубки должно быть на 10—12 мм меньше ширины пластинки.

Готовые пластинки для ТСХ. Различные зарубежные фирмы выпускают готовые пластинки, изготовленные машинным способом. Основой таких пластинок является в основном алюминиевая фольга. Готовые пластинки обеспечивают лучшую воспроизводимость. Главное преимущество готовых пластинок —

Таблица 5.6. Готовые пластинки для ТСХ с толщиной слоя 0,1 мм, размером 20×20 см, связующее — крахмал [186, 206]

Тип пластинок	Сорбент	Добавки	Размер пластин, см
Силуфол *	Крупнопористый силикагель «Силперл»	—	5×15 15×15 20×20
Силуфол UV-254	То же	$ФИ_{254}$	20×20
Силуфол UV-366	»	$ФИ_{366}$	20×20
Силуфол UV-254+366	»	$ФИ_{254+366}$	
20 Силуфол **	»	—	—
20 Силуфол UV-254**	»	$ФИ_{254}$	—
Луцефол***	Микрокристаллическая целлюлоза	—	—
Луцефол QUTCK***	То же	—	—
Алуфол	Оксид алюминия	—	—

* Размер может быть 5×15 и 15×15 см.
** Толщина слоя 0,2 мм.
*** Связующего нет.

высокая степень однородности слоя по составу и толщине. В качестве основы используют также стекло и полиэфирную (ПЭ) пленку. Стеклянные пластинки наиболее универсальны, так как они устойчивы в любых растворителях. Алюминиевые и ПЭ пластинки легко изгибать и резать ножницами. ПЭ пленка (обычно полиэтилентерефталатная) прозрачна для УФ-лучей до 320 мм, что позволяет выполнять фотометрирование хроматограмм непосредственно в слое. Гибкие пластинки, однако, недостаточно устойчивы в некоторых условиях. Фольга из алюминия неустойчива к действию сильнокислых и сильнощелочных растворов. ПЭ пленка устойчива в ацетоне, этилацетате, ксилоле, но растворяется в фенолах, трифторуксусной кислоте и разрушается в щелочах. Термостойкость ПЭ пленки 120—180°С.

В Советский Союз поставляются готовые пластинки производства ЧСФР (табл. 5.6).

В СССР выпускаются пластинки типа «Диафол», в которых в качестве сорбента используют диатомит с флуоресцентным индикатором.

Основой всех перечисленных пластинок является алюминиевая фольга. Пластинки с обозначениями UV содержат неорганическое вещество в частицах силикагеля. Это вещество флуоресцирует при освещении УФ-лучами зеленым светом (длина волны УФ-лучей обозначена цифрами, идущими за буквами UV). Присутствие флуоресцентного индикатора дает возможность обнаруживать те вещества, которые поглощают лучи в УФ-области с данной длиной волны и затем проявляются в виде темных пятен на зеленом светящемся фоне.

Пластинки с обозначением «20 Силуфол» имеют более толстый слой сорбента и по сравнению с обычным «Силуфолом» позволяют хроматографировать большее количество анализируемой смеси.

Пластинки типа «Луцефол» можно использовать в тех случаях, когда применяли бумажную хроматографию. По сравнению с классической бумажной хроматографией в методе ТСХ значительно сокращается время проявления, разделение более качественное, а чувствительность анализа значительно выше.

Пластинки типа «Алуфол» наиболее пригодны для разделения стероидных веществ и спиртов.

5.2.5. Процесс разделения веществ на пластинке

Существенную роль при разделении веществ методом ТСХ играет количество наносимого соединения или смеси. При нанесении больших количеств (свыше 10 мкл) вещества часто получаются большие и вытянутые пятна, в результате чего разделения достичь не удается. Пробы веществ обычно от 0,1 до 50 мкг наносят на пластинку в виде растворов в летучих растворителях: хлороформе, эфире, гексане и др. Для этого пользуются микропипеткой, микрошприцем или капилляром. Диаметр пятна не должен превышать 10 мм.

Пробы наносят на стартовую линию на расстоянии 1,5 см от края пластинки, осторожно прикасаясь концом пипетки или капилляра, чтобы слой сорбента при этом не нарушался. Расстояние между отдельными пробами должно быть не менее 1 см.

В зависимости от того, в каком направлении поступает растворитель на пластинку, различают методы восходящей, нисходящей и горизонтальной хроматографии.

Восходящая хроматография — растворитель поднимается по пластинке под действием капиллярных сил. Процесс проводят в стеклянных сосудах (камерах) любой формы с плоским дном (например, кристаллизаторе). Размер камеры должен быть несколько больше, чем размер пластинки. В камеру наливают растворитель или смесь растворителей в таком количестве, чтобы поставленная вертикально пластинка погружалась в него не более чем на 0,5 см. Сверху камеру закрывают пришлифованной крышкой или стеклом. После подъема растворителя на 10 см (пластинки 9×12 см) пластинку переносят на несколько минут в вытяжной шкаф для испарения растворителя. При использовании пластинки с незакрепленным слоем сорбента пластинку опускают в растворитель под углом в 10—15°. При этом длина пробега жидкости не влияет на R_f и можно пользоваться пластинками длиной 40—50 см.

Нисходящая хроматография — растворитель поступает на пла-

стинку сверху вниз. При этом для пластинок (например, 13×18 см) с закрепленным слоем сорбента применяют камеру по типу камеры для бумажной хроматографии.

Горизонтальная хроматография — пластинка в камере расположена горизонтально.

На практике наиболее часто пользуются способом восходящей хроматографии.

Обычно для разделения веществ растворитель пропускают по пластинке один раз. Но применяют также многократную хроматографию — последовательное разделение в одном и том же растворителе или системе растворителей. Это позволяет получать пятна меньшего размера и более четкие. Перед повторным хроматографированием пластинку обязательно высушивают. Значение R_f в этом случае вычисляют по уравнению:

$$R_f^n = 1-(1-R_f)^n,$$

где R_f — значение после однократной хроматографии; n — число повторений.

Повторное хроматографирование в разных системах растворителей называют ступенчатой хроматографией, ее используют в том случае, когда вещества смеси плохо разделяют в одной системе растворителей.

Применяют также двумерную хроматографию. В этом случае повторное разделение проводят в направлении, перпендикулярном первоначальному. При этом пластинку с нанесенной пробой хроматографируют сначала обычным способом. Затем после подсушивания пластинку поворачивают под углом 90° и проводят анализ с другой подвижной фазой. Двумерную хроматограмму применяют для разделения многокомпонентных смесей.

5.2.6. Обнаружение веществ на хроматограмме (проявление пятен)

Для обнаружения на хроматограмме бесцветных пятен применяют физические и химические методы. Для проявления веществ, поглощающих в УФ-области спектра, применяют слои сорбента, содержащие флуоресцирующий индикатор, или орошают хроматограмму раствором флуоресцирующего индикатора. Под действием УФ-лучей вещества проявляются в виде темных пятен. Многие вещества способны флуоресцировать в УФ-свете. Пятна при этом имеют различный оттенок. Для тех и других веществ в качестве источников света применяют приборы с максимумом излучения в области 254 и 365 нм, например ртутную лампу, снабженную фильтром Вуда.

При невозможности применения оптических методов для об-

Таблица 5.7. Реагенты для обнаружения пятен на хроматограмме

Реагенты	Цвет пятна	Предел обнаружения, мкг	Обнаруживаемые вещества
Универсальные реагенты			
Пары иода	Коричневый	—	Органические и неорганические вещества
Бихромат калия (5%-ный раствор) в 40%-ной серной кислоте	Светло-голубой	—	
Перманганат калия (1,5%-ный раствор)	—	—	То же
Фосфорномолибденовая кислота (5%-ный раствор) в изопропаноле	Темно-голубой	—	
Специальные реагенты			
Ализарин — насыщенный раствор в этиловом спирте	Фиолетовый	—	Неорганические ионы
Молибдат аммония	Голубой	—	Фосфорорганические пестициды, моно- и дифосфорные кислоты
Молибдат аммония — бензидин	Голубой	<1	То же
Иодид калия — бром	Темно-синий	0,02—0,1	Нитрофенолы и галогензамещенные фенолы
п-Диметиламинобензальдегид	Красный или оранжевый	0,2—0,4	Карбаматы, фенилкарбамиды
Диметил-*п*-фенилендиамин	От фиолетового до зеленого	0,5	Хлорорганические пестициды (ХОП)
Дифениламин (1%-ный раствор в этаноле)	Красный	0,1 0,5	Пероксиды ХОП
Дифениламинхлорид цинка	—	1—5	То же
Реактив Драгендорфа (по Мунье)	—	0,25—1,0	Алкалоиды, циклогексиламины, полиэтиленгликоли
Реактив Фолина	—		Фенолы
Диазотированный *п*-нитроанилин	—	0,5	Фенолы, пластификаторы
Феррициамид калия — хлорид железа (смесь 0,1 *М* растворов 1:1)	—	—	Ароматические амины
Резорцин — серная кислота	—	—	Эфиры фталевой кислоты
Нитрат серебра — бромфеноловый синий	—	—	ХОП
Нитрат серебра — феноксиэтанол	—	0,01—0,1	То же
Нитропруссид натрия — ацетальдегид	—	—	Вторичные ароматические амины
Хлорид олова (II)	—	0,04—0,05	Спирты
Ортотолуидин (0,5%-ный раствор в этаноле)	—	0,5—1	ХОП

наружения веществ на хроматограммах применяют химические методы проявления. Пластинки опрыскивают из пульверизатора реагентами, дающими цветные реакции с разделенными веществами. Опрыскивание необходимо проводить достаточно мелкими каплями проявителя с использованием возможно меньшего количества реагента во избежание нарушения слоя сорбента и изменения формы пятен. После проявления хроматограммы измеряют R_f, как описано выше.

В качестве проявителей применяют большинство реагентов, используемых в бумажной хроматографии. Одним из преимуществ ТСХ является возможность применения в качестве реагентов агрессивных сред (например, концентрированные серная, азотная, фосфорная кислоты и другие), которые в бумажной хроматографии практически неприменимы. Для обнаружения пятен описаны универсальные реагенты и реагенты специального назначения. Некоторые из них приведены в табл. 5.7. Условия приготовления реагентов и проявления хроматограмм описаны в работах [202, 207, 208].

5.2.7. Количественный анализ

Существуют различные способы определения количества вещества на хроматограмме. Наиболее простой (полуколичественный) способ — это измерение площади пятна при помощи планиметра или перенесение хроматограммы на миллиметровую бумагу. Вычисленную площадь пятна сравнивают с площадью пятен стандартов, нанесенных на ту же пластинку. Площадь пятна зависит от количества нанесенного вещества, толщины слоя и объема наносимого раствора.

Денситометрический способ измерения количества вещества заключается в определении интенсивности проходящего через пластинку света. Для этой цели используют специальные приборы — денситометры, например БИАН-170. Точность определения зависит от толщины слоя адсорбента и его влажности, присутствия посторонних веществ и других факторов.

Применяют также прямое спектрофотометрирование на пластинке, которая передвигается с постоянной скоростью по направлению к щели спектроденситометра, пропускающей свет определенной длины волны. Этот способ можно использовать для определения веществ, поглощающих в УФ-области спектра.

Распространен способ определения количества вещества после элюирования его с хроматограммы. Слой сорбента вместе с анализируемым веществом соскабливают с пластинки, вещество экстрагируют органическим растворителем и количественно определяют его в растворе на спектрофотометре или фотокалориметре. Этот способ особенно удобен, если вещество окрашено или поглощает в УФ-области спектра.

5.2.8. Оборудование для ТСХ

Для проведения исследований методом ТСХ выпускают комплекты оборудования, которые включают приборы для приготовления пластинок, камеры для хроматографирования, камеры для опрыскивания хроматограмм, приборы для проявления хроматограмм в УФ-свете и фоторегистрации, капилляры для нанесения проб и микропипетки, стеклянный пульверизатор.

Отечественный комплект КТХ-0,1 выпускается СКБ аналитического приборостроения АН СССР. Эти комплекты могут входить в состав некоторых комплектных лабораторий, например лаборатории физико-химических исследований ЛФХИ-1 и др.

При отсутствии готовых комплектов необходимые принадлежности для ТСХ можно подобрать самим, воспользовавшись рекомендациями, описанными в монографии А.А. Ахрем и А.И. Кузнецовой [201].

5.3. ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Жидкостная хроматография представляет собой метод разделения компонентов смеси, основанный на распределении веществ между двумя несмешивающимися фазами: неподвижной и подвижной жидкой фазой, которая проходит через слой неподвижной фазы. Различают два вида жидкостной хроматографии: твердо-жидкостная и жидко-жидкостная. Твердо-жидкостная хроматография является адсорбционной хроматографией. Наполнитель колонки и условия разделения выбирают экспериментально. Чаще всего в качестве адсорбента (наполнителей) используют силикагель, уголь и оксид алюминия. Адсорбент, покрытый тонкой пленкой диоксида кремния (например, порасил), обеспечивает лучшее разделение, чем обычный силикагель. Жидко-жидкостная хроматография является распределительной хроматографией. Жидкость, используемую в качестве неподвижной фазы, наносят на инертный носитель и через слой полученного наполнителя пропускают поток жидкости — подвижной фазы, которая не должна смешиваться с неподвижной фазой [209, 210, 211].

Наибольшее значение для аналитических целей имеет высокоэффективная жидкостная хроматография при высоких давлениях (ВЭЖХ) [211]. Этот метод характеризуется быстротой анализа, высокой чувствительностью и высокой эффективностью разделения. При использовании длинных и узких насадочных колонок необходимо применение высоких давлений. Благодаря использованию высокочувствительных детекторов (ультрафиолетового и флуоресцентного), селективных колонок и подвижных жидких фаз высокоэффективная жидкостная хроматография стала одним из основных методов разделения не-

летучих соединений, которые нельзя разделить методом газожидкостной хроматографии.

Предел определения методом ВЭЖХ составляет 10^{-9} г.

Жидкостную хроматографию применяют для качественного и количественного анализа полициклических ароматических углеводородов, полимеров, аминокислот, поверхностно-активных веществ (ПАВ), антиоксидантов, пестицидов, гербицидов, лекарственных препаратов, жиров, углеводов и изоцианатов [212, 213].

Подвижная фаза должна удовлетворять определенным требованиям: не изменять характеристик колонки, растворять анализируемые вещества, иметь низкую вязкость, не содержать примесей, быть инертной по отношению к детектору, а также быть практически доступной.

Растворитель не рекомендуется использовать повторно. В хроматографии при высоких давлениях применяемый растворитель не должен содержать газов, поскольку они при прохождении растворителя через детектор вызывают увеличение уровня шумов на выходе детектора. Газы удаляют путем нагревания растворителя или применяя вакуум, или комбинируя эти способы.

Неподвижная жидкая фаза должна хорошо растворять компоненты анализируемой смеси и не должна смешиваться с подвижной фазой. Для анализа соединений различных классов применяют три типа колонок, работающих в режиме «нормальной» жидкостной хроматографии. Колонки первого типа заполняют силикагелем или хромосорбом, на который нанесена неподвижная жидкая фаза ПЭГ 600 или 4000. В качестве подвижной фазы используют неполярные растворители: гексан или смесь гексана с диэтиловым эфиром, либо гексан с этанолом. Колонки второго типа заполняют β - оксидипропионитрилом, нанесенным на твердый носитель. В качестве подвижной фазы используют неполярную жидкость.

Колонки третьего типа рекомендуется применять при работе в режиме хроматографии с «обращенной фазой». В качестве неподвижной фазы в этом случае используют неполярную жидкость, например сквалан, а в качестве подвижной — полярную жидкость, например ацетонитрил.

Твердый носитель. В качестве твердого носителя применяют силикагель, хромосорб, активный уголь, оксид алюминия. Диаметр частиц твердого носителя имеет большое значение и зависит от типа используемого носителя. Пористые частицы диаметром меньше 15 мкм обладают относительно большой поверхностью и при заполнении колонки пустоты между частицами небольшие. Объем пробы, вводимой в такие колонки, относительно большой, в связи с чем не требуется перегрузки колонок для получения сигнала детектора. Однако при использовании мелких частиц возникают трудности при заполнении

колонок и возможны перепады давления. Часто используют носители с частицами диаметром 50 мкм. Такие носители обладают значительно меньшей поверхностью по сравнению с мелкопористыми, поэтому объем пробы, которую можно ввести в колонку, ограничен. В этих случаях рекомендуется применять более длинные колонки, так как на них создается меньший перепад давления.

При использовании частиц минимального размера возрастает разделительная способность и объем пробы. При нанесении жидкой пленки на такого рода носитель отмечаются те же явления. При использовании носителя с более крупными размерами частиц повышается скорость разделения. Эта же закономерность отмечается и при нанесении на его поверхность тонкой пленки.

Колонки изготовляют из стеклянных трубок, либо трубок из нержавеющей стали. Они могут быть прямыми или спиральными. Медные трубки для изготовления колонок не применяют, так как на меди может происходить адсорбция либо химическое взаимодействие с ней, например, аминов, итерпенов и др. Длина колонки влияет на параметры разделения веществ — так, увеличение длины колонок вдвое приводит к двукратному увеличению времени удерживания. Длина колонок, применяемых в высокоэффективной жидкостной хроматографии составляет обычно от 0,15 до 9 м.

Длину колонки выбирают в соответствии с требованиями разделения по давлению либо по времени, либо по объему анализируемой пробы. Для введения небольших проб и для сохранения требуемого коэффициента разделения следует увеличить длину колонки.

Внутренний диаметр колонок, обычно используемых в высокоэффективной хроматографии, составляет от 1 до 6 мм. На колонках небольшого диаметра достигается увеличение скорости и коэффициента разделения. Уменьшение диаметра колонок ($<$1 мм) лимитируется чувствительностью детектора и трудностями, связанными с наполнением колонок. Отмечена пропорциональная зависимость между увеличением объема пробы, вводимой в колонку, и квадратом диаметра колонки. Однако изменение скорости потока не позволяет проводить неограниченное увеличение пробы.

Детекторы. Хроматографический детектор представляет собой устройство, на выходе которого возникает сигнал, зависящий от количества или скорости изменения количества анализируемого вещества в потоке, выходящем из колонки. Детектор регистрирует каждый компонент, выходящий из хроматографической колонки, и позволяет измерять его количество.

Действие большинства детекторов, применяемых в жидкостной хроматографии, основано на поглощении света в ультра-

фиолетовой или видимой области спектра, ионизации в пламени или на изменении показателя преломления, теплоты адсорбции.

Детекторы можно разделить на две группы: селективные, если они чувствительны к определенным классам соединений, и неселективные (универсальные), если они чувствительны к широкому диапазону веществ.

Основными характеристиками детекторов являются чувствительность, предел детектирования, линейность, воспроизводимость, а также простота эксплуатации и обслуживания.

Температура. В жидкостной хроматографии бывает необходимо регулировать температуру колонки и детектора. Температуру колонки повышают для ускорения анализа и улучшения разделения. При анализе нестабильных соединений колонку не нагревают. В некоторых случаях, например при анализе ферментов, требуется охлаждение (+5°С) колонки. Необходимость регулирования температуры детектора определяется его типом. Так, при работе с рефрактометрическим детектором требуется точная регулировка температуры в пределах 10^{-3} —10^{-4}°С.

Скорость и давление. Эффективность колонки зависит в известной степени от выбора скорости потока. Высокоэффективные колонки с внутренним диаметром 2 мм работают при скоростях потока 10—60 мл/ч, при этом требуется давление от 4 до 40 кПа. Перепад давления зависит от проницаемости колонки, вязкости подвижной фазы, диаметра частиц наполнителя и длины колонки.

Ниже показано влияние скорости потока и давления на продолжительность разделения многокомпонентной смеси.

Скорость потока, мл/ч	5	10	15	20	25	30	35	40
Давление, Па	5,7	9,0	13	19	24	32	40	45
Продолжительность анализа, мин	36,6	18,9	12,1	9,0	7,3	5,9	5,1	4,6

Градиентное элюирование. В градиентном элюировании предусмотрено изменение химического состава подвижной фазы в процессе хроматографирования. Его применяют для оптимизации продолжительности анализа и коэффициента разделения, а также для улучшения формы пика и уменьшения «хвоста». Вследствие небольших различий в форме пиков повышается чувствительность разделения компонентов смеси, выходящих из колонки позже других.

Применяют градиентное элюирование для разделения сложных смесей.

Ввод пробы. В жидкостной хроматографии используют два основных способа ввода пробы в колонки: шприцем или пипеткой и пробоотборным краном. Применение устройств, позволяющих вво-

дить пробу как при остановке потока, так и без нее, в жидкостной хроматографии обусловлено давлением в системе, объемом анализируемой пробы и свойствами подвижной фазы.

Разделение. Процесс хроматографического разделения двух соседних пиков характеризуется коэффициентом разделения R

$$R=\frac{t_{R_2}-t_{R_1}}{(w_2+w_1)/2}=2\Delta t/(w_2+w_1)$$

где t_{R2} и t_{R1} — времена удерживания компонентов, измеренные от момента ввода пробы до максимума пика; w_2 и w_1 — ширины пиков, измеренные у их оснований в единицах времени.

Для двух близких пиков $w_2=w_1$ и тогда

$$R=\Delta t/w_2. \qquad (5.17)$$

Коэффициент разделения зависит от остроты пиков (ширины полосы) и расстояния между максимумами пиков. Ширину пика (размывание полосы) определяет эффективность колонки, зависящая от скорости потока, размера частиц наполнителя, диаметра колонки и др.

Разделение зависит также от селективности колонки, которая определяется свойствами неподвижной и подвижной фаз. Эффективность колонки выражается числом теоретических тарелок n (см. разд. 5.1).

Качественный анализ. Основными параметрами качественного анализа являются удерживаемый объем $V_{уд}$ и время удерживания $t_{уд}$. Удерживаемый объем — это количество жидкости, необходимой для элюирования компонента. Соответствующее время называют временем удерживания. Обе эти величины используют для идентификации пиков, зарегистрированных на хроматограмме при заданных условиях анализа. Идентификация основана на сравнении характеристик удерживания анализируемого и известного вещества.

Более надежная относительная характеристика удерживания — отношение удерживаемого объема анализируемого вещества к удерживаемому объему вещества, принятого за стандарт. Как правило, при равенстве относительных величин удерживания неизвестного компонента и известного вещества достоверность идентификации составляет 90%.

Для повышения достоверности идентификации проводят анализ неизвестного компонента и известного вещества на колонках с различными неподвижными фазами. Если известное вещество и неизвестный компонент имеют одинаковое время удерживания на двух или более колонках с различными неподвижными фазами, вероятность того, что эти вещества идентичны, намного больше по сравнению с вероятностью правильной идентификации, основанной на сравнении времен удерживания, полученных только на одной колонке. Однако при ана-

лизе очень сложных смесей неизвестного состава и этот способ становится недостаточным. В этих случаях используют комбинацию жидкостной хроматографии с другими методами, например масс-спектрометрией, инфракрасной спектрофотометрией и др.

Количественный анализ. Размер (высота или площадь) пика компонента на хроматограмме пропорционален количеству анализируемого вещества. Площадь пика рассчитывают путем умножения его высоты на ширину, измеренную на половине высоты.

Как и в газовой хроматографии, существуют три основных метода получения количественных результатов: абсолютной калибровки, внутреннего стандарта и нормализации площадей (см. гл. 5).

Применение жидкостной хроматографии для анализа некоторых классов химических соединений. Высокоэффективная жидкостная хроматография находит применение для анализа различных классов химических соединений: фенолов, карбонильных соединений, ароматических аминов и иминов и др. За последние годы она стала широко применяться для анализа полициклических ароматических соединений ПАУ [209, 210]. Для анализа ПАУ методом жидкостной хроматографии не требуется (в отличие от газовой) переведения их в газообразное состояние. Следовательно, нет необходимости повышать температуру. Содержание ПАУ определяют в атмосферном и производственном воздухе, выхлопных газах двигателей, сигаретном дыме, каменноугольной смоле, нефтяной саже, топливе и др.

В табл. 5.8 приведен перечень полициклических углеводородов, определяемых в воздухе.

В табл. 5.9 представлены данные по содержанию ПАУ в автомобильных выхлопных газах [210].

Определение ПАУ в воздухе методом жидкостной хроматографии включает в себя четыре основные стадии: 1) экстракцию ПАУ из отобранных образцов; 2) колоночную хроматографию экстракта для разделения ПАУ путем адсорбции на колонке; 3) элюирование из колонки адсорбированных ПАУ

Таблица 5.8. ПАУ, обнаруживаемые в атмосферном воздухе [184]

ПАУ	$T_{пл}$, °С	ПАУ	$T_{пл}$, °С
Антрацен	217	Бенз[*e*]пирен	179
Фенантрен	100	Перилен	274
Флуорантен	110	Бенз[*к*]флуорантен	215
Пирен	150	Бенз[*g, h, i*]перилен	273
Бенз[*a*]пирен	179	Антрацен	257
Бенз[*a*]антрацен	160	Коронен	435
Хризен	245		

Таблица 5.9. ПАУ, содержащиеся в выхлопных газах автомобиля

ПАУ	Канцерогенность [213]	ПАУ	Канцерогенность [214]
Бенз[*a*]пирен	+++	Иден[1, 2, 3, *c*, *d*]	+
Дибенз[*a*, *h*]антрацен	+++	Антантрен	—
Бенз[*i*]флуорантен	++	Бенз[*к*]флуорантен	—
Бенз[*a*]антрацен	+	Бенз[*m*, *n*, *o*]флуорантен	—
Бенз[*e*]пирен	+	Перилен	—
Хризен	+	Трифенилен	—
Алкилбенз[*a*]пирен	?	Пирен	—
Алкилбенз[*a*]антрацен	?	Алкилпирен	?
Алкилхризен	?	Флуорантен	—
Инден[1, 2, 3, *c*, *d*] флуорантен	?	Алкилфлуорантены	?
Бенз[*g*, *h*, *i*]перилен	—	Коронен	—

Примечание. (+++) — высокая активность, (++) — умеренная, (+) — слабая, (—) — неактивен, (?) — противоречивые данные.

растворителем; 4) идентификацию и количественный анализ веществ во фракциях элюата по спектрам поглощения и испускания в ультрафиолетовом свете или по спектрам флуоресценции.

В табл. 5.10 приведены хроматографические системы, используемые при анализе ПАУ в воздухе.

Характеристические спектры ПАУ при ультрафиолетовой спектрометрии находятся в интервале от 220 до 420 нм. Однако в области длин волн до 300 нм наблюдается высокий уровень

Таблица 5.10. Жидкостные хроматографические системы для определения ПАУ в воздухе [210]

Адсорбент	Элюант	Детектор
Алюминия оксид	Циклогексан	Абсорбционный
	»	Абсорбционный и флуоресцентный
	Циклогексан — бензол	Абсорбционный
	Циклогексан — эфир	Абсорбционный и флуоресцентный
	Пентан — эфир	Абсорбционный
	Петролейный эфир — бензол	Флуоресцентный и абсорбционный
	Гексан — бензол	Абсорбционный
Активный оксид алюминия	Толуол	Флуоресцентный
	Бензол	»
Силикагель	Циклогексан	Абсорбционный
	Бензол	Абсорбционный и флуоресцентный
Оксид алюминия — силикагель	Циклогексан — эфир	Флуоресцентный

Таблица 5.11. Ультрафиолетовые спектры ПАУ в двух растворителях (нм) *

ПАУ	Циклогексан	Пентан
Антрацен	253, 325, 340, 357, 376	256, 252, 290, 308, 322, 338, 355, 374
Фенантрен	252, 275, 282, 293	244, 251, 275, 281, 293, 310, 317, 324, 331, 339, 347
Флуорантен	237, 254, 259, 263, 272, 277, 282, 289	230, 235, 252, 258, 262, 271, 276, 281, 287, 309, 323, 341, 351, 358
Пирен	273, 306, 320, 335	231, 240, 252, 261, 272, 293, 305, 318, 334, 357, 371
Бенз [*a*] антрацен	250, 260, 278, 289, 300	227, 255, 276, 287, 299, 314, 325, 358, 364, 382
Хризен	269, 282, 294, 306, 320	241, 257, 267, 294, 306, 320, 350, 360
Бенз [*a*] пирен	266, 273, 285, 297, 331, 347, 364, 385, 404	254, 265, 271, 283, 296, 313, 330, 345, 362, 379, 382, 391, 401
Бенз [*e*] пирен	257, 267, 278, 290, 317, 332	256, 206, 277, 289, 316, 331, 356, 365
Перилен	253, 339, 355, 388, 409, 437	244, 252, 262, 291, 365, 385, 406, 429, 434
Антрацен	233, 259, 294, 307, 380, 401, 406, 422, 430	234, 258, 271, 294, 307, 378, 382, 399, 405, 421, 429
Коронен	302, 317, 324, 334, 339, 345	267, 278, 282, 292, 301, 316, 328, 338, 344
Бенз [*k*] флуорантен	Нет данных	237, 247, 268, 283, 296, 308, 341, 358, 370, 377, 392, 401
Бенз [*g, h, i*] перилен	249, 261, 276, 289, 300, 313, 392, 345, 363, 384	222, 253, 269, 276, 287, 299, 324, 329, 344, 361, 382, 390, 405

* Подчеркнуты длины волн, соответствующие сильному поглощению.

фона, который может маскировать характеристические пики [215]. В то же время в этой области проявляется сильное поглощение, что обусловливает надежную идентификацию спектров, если фон не закрывает пики.

В табл. 5.11 показаны ультрафиолетовые спектры ПАУ в циклогексане и пентане.

Для многих ПАУ получены спектры флуоресценции, позволяющие использовать их для качественного и количественного анализа [216]. Из флуоресцентных свойств ПАУ следует две возможности идентификации и количественного анализа: по спектрам возбуждения и по спектрам флуоресценции.

В табл. 5.12 представлены соответствующие спектры для ПАУ.

Характеристика жидкостных хроматографов. Современные жидкостные хроматографы укомплектованы высокочувствитель-

*Таблица 5.12. Максимумы спектров поглощения, возбуждения и флуоресценции для растворов некоторых ПАУ в пентане (нм) **

ПАУ	Поглощение	Возбуждение	Флуоресценция
Антрацен	252, 338, 365	249, 334, 350, 370	376, 398, 420, 447
Фенантрен	251, 275, 293	252, 274, 282	348, 362, 382
Флуорантен	235, 287, 334, 351	238, 283, 340, 354	445, 464
Пирен	240, 272, 318, 334	239, 269, 314, 330	382, 392
Бенз [*a*] антрацен	287, 325, 349, 358	284, 327, 338, 352	382, 406, 430
Хризен	267, 282, 306, 320	264, 283, 303, 315	362, 381, 401, 427
Бенз [*a*] пирен	296, 345, 362, 382	295, 345, 361, 380	403, 427, 454
Бенз [*e*] пирен	289, 316, 331	290, 315, 329	389, 398, 409
Перилен	252, 406, 429	252, 408, 430	438, 464, 497
Бенз [*к*] флуопентен	247, 296, 352, 377	245, 302, 354, 372, 397	400, 428, 457
Бенз [*g, h, i*] перилен	287, 324, 344, 361	292, 324, 340, 354, 374	393, 404, 419, 440
Антрацен	258, 307, 382, 399, 421	257, 304, 380, 400, 420	430, 457, 487
Коронен	292, 301, 338	293, 302, 337, 378	440, 450, 460, 480, 490, 570

* Подчеркнуты наиболее интенсивные полосы.

ными селективными детекторами: рефрактометрическими с чувствительностью 10^{-7} г/мл, ультрафиолетовыми с чувствительностью 10^{-8} мг/л, флуорометрическими с чувствительностью 10^{-11} мг/л и др.

Отечественная промышленность выпускает ряд жидкостных хроматографов, технические характеристики которых представлены в табл. 5.13.

5.4. ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Ионная хроматография дает возможность быстро и селективно определять органические и неорганические ионы. Распространение ионной хроматографии обусловлено рядом достоинств этого метода [217]: 1) низкий предел обнаружения ($\approx 10^{-3}$ мкг/мл), возможность с помощью концентрирующей колонки снизить предел обнаружения еще на 2—3 порядка, т. е. до 10^{-5} —10^{-6} мкг/мл; 2) высокая селективность определения ионов в сложных смесях, а также возможность одновременного определения неорганических и органических ионов; 3) быстрота определения — в течение 20 мин из одной пробы можно определить до 10 ионов; 4) широкий интервал определяемых концентраций; 5) малый объем пробы (0,1—0,5 мл); 6) простота подготовки пробы к анализу.

Развитие высокоэффективной жидкостной хроматографии высокого давления и успехи в области синтеза поверхностно-модифицированных ионообменников низкой емкости ($n \cdot 10^{-3}$—$n \cdot 10^{-2}$ мэкв/г) и с малым размером частиц (20—50 мкм) послужили основой создания нового направления в ионообменной хроматографии — ионной хроматографии. Ионная хроматография — это вариант ионообменной хроматографии, включающий высокоэффективное разделение ионов и автоматическое детектирование разделенных частиц.

В одноколоночной ионной хроматографии колонка заполнена поверхностно-модифицированным ионообменником емкости 0,007—0,04 мэкв/г , например смолой типа ХАД-1 и кремнеземом, поверхностно-модифицированным полиамидной краун-смолой [217]. В качестве элюента применяют растворы с малой электропроводностью (например, бензоат или фталат натрия при определении анионов, соли этилендиаммония или сильно разбавленные растворы азотной кислоты при определении катионов). Помимо кондуктометрического используют биполярный импульсный детектор.

Основные преимущества одноколоночной хроматографии — более высокая селективность определения анионов, достигаемая благодаря отсутствию подавляющей колонки, и меньшие ограничения при выборе элюентов. Однако этот вариант имеет недостатки: зависимость чувствительности определения от констант ионизации органических кислот, используемых в качестве элюентов; высокий уровень фонового сигнала в случае использования солей органических кислот в качестве элюентов; адсорбция большинства органических кислот на матрице разделяющего сорбента и в связи с этим замедленное установление равновесия сорбции на разделяющей колонке — появление различных отрицательных пиков.

Наиболее часто используют двухколоночную систему. В двухколоночной ионной хроматографии разделяющая колонка заполнена поверхностно-модифицированным анионообменником (катионообменником) низкой емкости (0,02—0,05 мэкв/г) и с малым размером частиц, что позволяет эффективно и быстро разделять анионы (катионы) с использованием сравнительно разбавленных элюентов. На подавляющей колонке сильные электролиты, входящие в состав элюента, переводятся в малодиссоциированные соединения, а определяемые ионы — в соединения, являющиеся сильными электролитами [218]. Применение кондуктометрического детектора, помещаемого после подавляющей колонки, позволяет снизить фоновый сигнал элюента и повысить чувствительность метода.

Одним из ограничений двухколоночной хроматографии является невозможность прямого определения катионов и анионов, pK сопряженных кислот и оснований которых больше 7

Таблица 5.13. Жидкостные хроматографы, выпускаемые промышленностью СССР

Наименование и тип прибора	Назначение	Краткая техническая характеристика	Изготовитель и цена
Хроматограф жидкостной лабораторный для гель-хроматографии типа «Цвет-3002»	Анализ полимеров, растворяющихся при комнатной температуре, методом гель-проникающей хроматографии и анализ смеси органических веществ другими методами жидкостной хроматографии	Тип колонок — набивная стальная, детектор рефрактометрический с пределом обнаружения по показателю преломления $1 \cdot 10^{-6}$ г/мл по гексану в гептане, время выхода на режим 3 ч	ОКБА, Дзержинское 15000 руб.
Хроматограф жидкостной ионный типа «Цвет-3006»	Качественный и количественный анализ водных растворов ионных неорганических и органических соединений при аналитическом контроле производственных процессов, окружающей среды и выполнении исследовательских работ	Детектор кондуктометрический с пределом обнаружения $3 \cdot 10^{-6}$ мг/мл хлорида натрия, максимальное давление насоса 20 МПа, расход растворителя 0,05—5 $см^3$/мин. Прибор содержит разделительные, подготовительные и концентрирующие колонки. Время выхода на режим 1,5 ч. Имеется микропроцессорная система обработки хроматограмм	ОКБ приборов контроля и автоматики, г. Йошкар-Ола, 12 570 руб.
Хроматограф жидкостной с цифровым заданием режимов анализа серии «Цвет-3000», модели: 3040, 3050	Качественный и количественный анализ органических веществ, поглощающих УФ-излучение в области 200—700 нм или имеющих показатель преломления 1,56	Колонки разделительные и концентрирующие. Детекторы ультрафиолетовый (УФ), спектрофотометрический (СПФ), рефрактометрический (Р). Пределы обнаружения УФ — $4 \cdot 10^{-4}$, СПФ — $8 \cdot 10^{-4}$, Р — $6 \cdot 10^{-7}$ ед. оптич. пл. Прибор снабжен цифровым заданием режимов и системой градиентного элюирования. Возможен автоматический расчет концентрации веществ	ОКБА, Дзержинское 10 000 руб.

Продолжение табл. 5.13

Наименование и тип прибора	Назначение	Краткая техническая характеристика	Изготовитель и цена
Хроматограф жидкостной микроколоночный типа «Милихром»	Качественный и количественный анализ микроколичеств органических веществ, обладающих поглощением в УФ-области спектра	Колонка металлическая 64×2 мм, детектор — ультрафиолетовый, диапазон длин волн 190—360 нм, диапазон оптической плотности 0,05—12,8 ед., длина оптического пути кюветы 1,56 мм. Вместимость кюветы 1,5 мкл. Вместимость микронасоса 2500 мкл, скорость подачи растворителя 2—600 мкл/мин. Максимальное рабочее давление 5 МПа	Орловское ПО «Научприбор», 18000 руб.
Хроматограф жидкостной «Милли-хром-2»	Анализ органических соединений	Имеет автоматический ввод проб, программированный градиент и спектрофлуориметрическую приставку. Чувствительность — 10^{-11} г	Орловское ПЛ «Научприбор», 12000 руб.
Хроматограф жидкостной микроколоночный ХЖ-1310	Разделение и анализ сложных смесей	Включает фотометрический детектор и насос. Длина волны света — 254 нм. Размер колонок: диаметром 0,5 мм, длиной 150 и 300 м. Диапазон измерения оптической плотности до 2,0 ед. Флуктуационные помехи — $7—10^{-5}$%. Вместимость кювет 0,15—0,5 мкл. Длина оптического пути — 0,5—2,5 мм. Объемная скорость подачи элюента от 0,5 до 30 мкл/мин. Рабочее давление 12 МПа. Вместимость камеры насоса — 1250 мкл. Электропитание: напряжение 220 В, частота — 50 Гц, мощность — 120 В. Габариты: насоса 185×205×540, масса 7 кг; фотометрического детектора 250×205×540 мм, масса — 9 кг	

(это объясняется низкими значениями электропроводности таких кислот и оснований). Ограничения существуют и в выборе элюента, в необходимости периодической регенерации смолы подавляющей колонки [217].

Высокая эффективность разделения обусловлена свойствами ионообменных разделяющих смол. Это поверхностно модифицированные сополимеры стирола и дивинилбензола. В подавляющей колонке обычно используют полностью сульфированные или аминированные смолы на основе сополимера стирол — дивинилбензол высокой емкости. В качестве подавителя используют также полупроницаемую мембранную трубку, стенки которой пропускают только ионы H^+ и Na^+. Преимуществом последней системы является отсутствие на хроматограмме двух отрицательных пиков (водного и карбонатного).

При определении катионов в разделяющей колонке используют поверхностно-сульфированные катиониты низкой емкости, а в подавляющей — аниониты высокой емкости [217]. В качестве элюентов используют растворы минеральных кислот, *п*-фенилендиамин 2HCl, $AgNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, растворы, содержащие Ba^{2+} и Pb^{2+}. Ионохроматографическое определение катионов характеризуется низким пределом обнаружения (10^{-3} — 10^{-2} мкг/мл) и высокой воспроизводимостью.

Для разделения анионов применяют смолы трех видов: латексные анионообменные смолы, поверхностно-пористые кремнеземы, макропористые поверхностно-аминированные смолы. Подавляющую колонку заполняют сильнокислотными катионитами высокой емкости: ДС-Х8, макропористой смолой типа Дауэкс МР-50, характеризующейся большой площадью поверхности и высокой структурной жесткостью. В качестве элюентов обычно используют растворы $NaHCO_3$, Na_2CO_3 и их смеси, кроме того, возможно использование аминобензойной и аминосалициловой кислот и их солей [219]. Эти аминокислоты обеспечивают эффективное разделение неорганических и органических анионов, анионы определяют на фоне деионизированной воды.

Содержание анионов и катионов обычно определяют по градуировочному графику, для построения которого используют раствор сравнения с известным содержанием определяемых компонентов. На основе литературных данных, посвященных теории кондуктометрического сигнала и путям ее использования для количественных определений, показана возможность ионохроматографического определения анионов слабых кислот без применения образцов сравнения [220]. Разработан метод и получены значения эквивалентной электропроводности фторида, гидросиликата, ацетата, глицината, α- и β-аланатов.

Для повышения селективности, снижения предела обнаружения и ускорения определения вместо кондуктометрического применяют другие детекторы: потенциостатический кулонометри-

ческий, фотометрический, атомно-абсорбционный и комбинации нескольких детекторов (кондуктометрический, фотометрический и ионоселективные электроды) [217].

Ионная хроматография находит все более широкое применение как метод определения неорганических и органических анионов.

Число определяемых анионов в воздухе весьма велико: это NO_3^-, SO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, Cl^-, F^-, NO_2^-, PO_4^{3-}, $HCOO^-$, CH_3COO^- и др. Представляет интерес определение бора в виде BF_4^-, поскольку принцип определения элемента в виде его устойчивого анионного или катионного комплекса может быть использован для определения многих металлов (особенно тех, непосредственное определение которых методом ионной хроматографии очень сложно) [217]. Ионохроматографическое определение элементов в виде оксоанионов позволяет расширить число определяемых элементов. Этот принцип был использован для определения селена, теллура, мышьяка, молибдена, вольфрама и хрома в виде анионов SeO_4^{2-}, TeO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, CrO_4^{2-}. Определение элементов в виде оксоанионов характеризуется высокой избирательностью (неорганические анионы не мешают определению в соотношениях 1—5000 и выше) и низкими пределами обнаружения (они ниже, чем ПДК этих элементов в природных водах).

Весьма интересным для контроля воздуха рабочей зоны представляется изучение ионохроматографического поведения карбоновых, дикарбоновых и оксикислот с использованием различных элюентов [221, 222]. Разработан двухколоночный метод определения одноосновных карбоновых и оксикислот, а также некоторых их хлорзамещенных. Оптимальным элюентом для совместного определения одноосновных карбоновых и оксикислот, фторид- и хлорид-ионов является раствор едкого натра. Предел обнаружения кислот равен (1,5—3,2) $\cdot 10^{-3}$ мкг/мл. Определению одноосновных карбоновых и оксикислот не мешают неорганические анионы (F^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}), а также двухосновные карбоновые и оксикислоты [221].

Предложен одноколоночный и двухколоночный варианты ионохроматографического определения дикарбоновых и оксикислот с использованием в качестве элюента раствора фталевой кислоты (одноколоночный) и раствора карбоната натрия (двухколоночный). Предел обнаружения кислот 0,008—0,012 мкг/мл. Определению не мешает 100-кратное количество сульфата, 300-кратное — хлорида, 500-кратное — нитрита [222].

Для качественного и количественного анализа водных растворов ионных неорганических и органических соединений при аналитическом контроле производственных процессов, окружающей среды и выполнении исследовательских работ отечественной промышленностью выпускается хроматограф жидкостной ионный «Цвет-3006» (в обычном исполнении) [223]. Прибор имеет

кондуктометрический детектор, разделительные, подавляющие и концентрирующие колонки, снабжен микропроцессорной системой обработки данных. Предел обнаружения хлорида натрия $3 \cdot 10^{-6}$ мг/мл, расход растворителя 0,05—5 $см^3$/мин, время выхода на режим 1,5 ч, среднее квадратическое отклонение высот и времен удерживания 2%. Хроматограф состоит из блока аналитического БА-79, 240×510×500 мм; блока подачи жидкости БПЖ-55 (12 шт.), 490×170×600 мм; системы автоматизации анализа САА-02, 490×170×520 мм.

Метод ионной хроматографии открывает большие перспективы при анализе воздуха, являясь уникальным высокочувствительным методом определения неорганических соединений элементов правой части периодической таблицы, многие из которых являются кислотами и основаниями, а также органических кислот и оснований [224].

5.5. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Принцип масс-спектрометрии основан на диссоциативной ионизации молекул органических веществ в газообразном состоянии и последующем разделении и анализе полученных ионов по их массам. Ионизация молекул вещества происходит под воздействием различных факторов, например электронного удара, высокочастотного искрового разряда химической и полевой ионизации. Образующиеся при распаде возбужденных молекулярных ионов фрагменты разделяются в масс-анализаторе на пучки, содержащие заряженные частицы определенной массы и энергии, и регистрируются в виде соответствующих масс-спектров [225, 226].

Чрезвычайно важным параметром, определяющим качество масс-спектров, является разрешающая способность масс-спектрометра. Чем выше разрешающая способность, тем более различимы пики ионов близких масс и тем легче и надежнее можно определить массы различных ионов. Приборы со средним разрешением (обычно порядка 500—2500) дают масс-спектры лучшего качества, чем приборы с низким разрешением (150—500). В большинстве современных масс-спектрометров высокого разрешения [227] достигается разрешающая способность выше 10 000. Наиболее важным свойством масс-спектрометрии является возможность измерения массы заряженной частицы с высокой степенью точности. Если массу иона удается измерить с точностью 10^{-3} ат. ед. массы, то число возможных вариантов химического состава этого иона существенно уменьшается по сравнению с огромным числом таких вариантов при точности измерения 10 ат. ед. Такая точность, с трудом достигаемая в приборах с низкой разрешающей способностью, особенно важна при исследовании сложных молекул неизвестной структуры.

Классификация масс-спектрометров определяется типами анализаторов, в связи с чем различают магнитные, квадрупольные, радиочастотные, время-пролетные и другие масс-спектрометры.

Устройство для обработки результатов измерений обеспечивает автоматическую калибровку масс-спектрометра вычисление количественного содержания компонентов и регистрацию результатов анализа.

Отечественная промышленность выпускает масс-спектрометрическую аппаратуру, предназначенную в основном для работы с газовыми смесями. Наиболее распространенным является магнитный масс-спектрометр типа МИ-1201 [222]. Прибор предназначен для дискретного анализа изотопного состава газов и твердых веществ, а также для контроля изотопного состава газовых смесей в промышленных условиях. Широкие пределы измерений по массовым числам, высокая разрешающая способность позволяют проводить изотопный анализ однолучевым методом практически любых элементов периодической системы и двухлучевым методом — элементов, относительная разность масс изотопов которых от 0,36 до 2%. Однако аналитические возможности масс-спектрометра лучше всего реализуются при измерении концентрации изотопов, массы которых больше 80 [229].

Масс-спектрометр типа МИ-1201 состоит из аналитической части, в которой формируется и разделяется ионный пучок; стойки формирования, содержащей устройства питания, программирования и индикации, в которой происходит измерение и регистрация результатов анализа. Масс-спектрометр имеет, кроме двух источников ионов для паров и легколетучих веществ, трехленточный источник для ввода твердых веществ по методу термоэмиссии. Техническая характеристика масс-спектрометра типа МИ-1201:

Порог чувствительности по цезию, г/л	$5 \cdot 10^{-10}$
Диапазон массовых чисел	2—220
Суммарная погрешность, %	0,1
Максимальная температура в испарителе, °С	≈2000
Масса прибора, кг	16 000

Изготовителем прибора является завод электронных микроскопов (г. Сумы).

Преимущества масс-спектрометров по сравнению с аналитическими приборами других типов состоят в возможности определения значительного числа компонентов, в высокой чувствительности, сравнительно большой скорости анализа.

Масс-спектрометрия дает удовлетворительные результаты при исследовании довольно чистых компонентов, однако для анализа парогазовых смесей сложного состава применение ее становится практически невозможным. Такие исследования обеспечивает масс-спектральный анализ с предварительным хроматографическим разделением соединений, так называемая хрома-

то-масс-спектрометрия (ХМС). Объединение хроматографа и масс-спектрометра (ГХ—МС) в один прибор — хромато-масс-спектрометр в значительной степени позволяет избежать трудностей в расшифровке масс-спектров сложных смесей органических соединений неизвестного состава. Комбинированный прибор ГХ—МС представляет собой систему, в которой регистрируются масс-спектры соединений по мере выхода их из газового хроматографа.

Из имеющихся аналитических методов ХМС-анализ является наиболее универсальным. Преимущества этого метода определяются высокой чувствительностью, возможностью селективного детектирования, получения информации о структуре вещества и возможностью количественных определений. К недостаткам метода следует отнести сложность оборудования, его высокую стоимость, трудности идентификации изомерных соединений в сложных смесях, ограничения, связанные с различной летучестью исследуемых компонентов.

Хромато-масс-спектрометрический анализ позволяет осуществлять общий анализ (качественный и количественный) всех соединений, присутствующих в данной пробе, и определять специфические вещества или отдельные классы веществ. Необходимость проведения полного анализа очевидна. Так, для практических целей при гигиенических исследованиях требуется информация обо всех компонентах, входящих, например, в анализируемую пробу загрязненного воздуха. В этом случае в ходе записи хроматограммы по изменению полного ионного тока осуществляется регистрация масс-спектров веществ, соответствующих всем хроматографическим пикам. При определении отдельных веществ в исследуемой смеси более приемлем так называемый мониторинг выбранных ионов. Такая техника проведения анализа позволяет резко повысить чувствительность метода. Увеличение продолжительности детектирования выбранного иона дает возможность регистрировать значительно большее количество заряженных частиц определенного вида. Масс-спектрометр, работающий в режиме ионной масс-хроматографии, можно считать наиболее селективным из всех существующих приборов для хроматографического разделения компонентов сложной смеси. Следует отметить, что такой контроль пиков молекулярных и фрагментных ионов возможен только с помощью ЭВМ с соответствующим программным обеспечением.

Применение вычислительной техники в хромато-масс-спектрометрическом анализе делает исследования менее трудоемкими и более дешевыми. С помощью ЭВМ полученные данные можно обработать, т. е. нормализовать, представив в виде графиков и таблиц, что значительно облегчит интерпретацию и сделает ее более корректной. Программное обеспечение

позволяет идентифицировать неизвестные соединения по нескольким выбранным пикам соответствующих ионов, опираясь на данные справочных библиотек.

Метод хромато-масс-спектрометрии широко используют для расшифровки составов летучих смесей, загрязняющих атмосферу производственных помещений. Хромато-масс-спектрометрию с успехом применяют также для изучения метаболизма токсических веществ в живом организме. Показана важность этих исследований, связанных с возможностью ранней диагностики многих заболеваний. Метод хромато-масс-спектрометрии применяют при токсиколого-гигиенической и санитарно-химической оценке воздуха рабочей зоны с целью установления качественного состава примесей химических веществ, выделяющихся при различных технологических процессах. Было исследовано более 40 смесей газовыделений при эксплуатации СОЖ различных классов, при переработке поливинилхлорида, полиэтилена, бутилкаучука, фенолформальдегидных смол и др. Метод хромато-масс-спектрометрии был с успехом применен для идентификации полиароматических канцерогенных соединений, выделяющихся в воздухе рабочей зоны при производстве углепластиков. Метод позволил расшифровать составы газовых композиций в воздухе рудничной атмосферы при использовании дизельных двигателей.

Пробы исследуемого воздуха обычно отбирают на твердые сорбенты (активные угли, тенакс и др.). Для извлечения веществ из отобранной пробы используют экстракцию жидкими растворителями или термодесорбцию. Для проведения термодесорбции применяют специальные устройства, позволяющие не только извлекать исследуемые примеси из твердого адсорбента, но и проводить их концентрирование при необходимости. На рис. 3.1 представлены различного типа термодесорбционные приставки для извлечения поглощенных на твердый адсорбент химических примесей.

Отечественная промышленность выпускает хромато-масс-спектрометр марки МХ-1321, изготовитель п/о «Научприбор», г. Орел. Газовый хроматограф, объединенный в одну систему с масс-спектрометром, снабжен капиллярными и набивными колонками. Соединение хроматографа с масс-спектрометром осуществляется посредством струйного сепаратора. Прибор снабжен источником ионизации по электронному удару. Техническая характеристика прибора:

Нижний предел определяемых концентраций по метилстеарату, г	10^{-14}
Диапазон массовых чисел	1—1000
Максимальная температура испарителя, °С	—250
Погрешность, %	$5 \cdot 10^{-6}$
Масса прибора, кг	1700

За рубежом выпускают большое число хромато-масс-спектрометров (ГХ—МС), имеющих высокие аналитические качества. Наибольшего внимания заслуживают хромато-масс-спектрометры, выпускаемые шведской фирмой ЛКБ. Это надежные приборы с высокой разрешающей способностью [230]. Хромато-масс-спектрометр ЛКБ-2091 имеет наивысшую чувствительность 10^{-14} г по метилстеарату. Прибор снабжен капиллярными колонками, эффективность разделения на которых достигает 4000 теоретических тарелок на 1 м. Соединение между газовым хроматографом и масс-спектрометром осуществляется за счет применения уникального сепаратора Беккера — Рихаге (выход образца 80% на ступень, эффективность разделения более 99%). Имеется 8-канальный ионный детектор, системы подогреваемого и прямого вводов. Прибор ЛКБ-2091 оборудован комбинированным источником ионов для химической ионизации и ионизации при электронном ударе. Имеет систему выдачи и обработки данных, библиотеку спектров, управляемый компьютером детектор многих ионов с 16 каналами, включая автоматический подсчет масс-фрагментографических результатов.

Французская фирма «Камёф» поставляет ГХ—ХС для количественного и качественного анализа сложных смесей органических веществ [231]. Для выполнения рутинных и исследовательских работ выпускают ГХ—МС серии R-10-10, в частности R-10-10T, R-10-10C и R-10-10B. Система ГХ—МС R-10-10T специально разработана для рутинных работ в режиме электронного удара. Газовый хроматограф снабжен капиллярными колонками. Источник ионов позволяет достичь высокой чувствительности. Диапазон массы до 1000 а. е. м. Система имеет библиотеку полных спектров и большую емкость на дисках. Система R-10-10C имеет больший диапазон масс — до 2000 а. е. м., дополнительно снабжена зондом прямого ввода и зондом для десорбции. Хромато-масс-спектрометр R-10-10B имеет набивные и капиллярные колонки, полупроводниковый регулятор температуры (до 15°С/мин). Ионизатор — закрытого типа, работающий по принципу химической ионизации и электронного удара. Нижний предел обнаружения — 2 пг, диапазон масс — от 3 до 1000 а. е. м., разрешающая способность — 2000. Прибор снабжен ЭВМ с автоматическим поиском среди 25 000 спектров библиотеки. Время поиска — 5 с. Хромато-масс-спектрометры этой серии используют для биологических исследований в области токсикологии, фармакологии, а также в гигиене труда и в исследовании окружающей среды (воздуха, воды и др.).

5.6. ФОТОМЕТРИЯ

Фотометрический метод — один из самых известных и распространенных методов физико-химического анализа. Его популяр-

ность обусловлена сравнительной простотой оборудования, высокой чувствительностью и возможностью определения почти всех элементов и большинства органических соединений. Обилие реагентов, образующих окрашенные соединения с неорганическими ионами и органическими веществами, делает применение этого метода практически неограниченным [232].

В практике санитарно-химического анализа применяют главным образом фотоколориметрический и спектрофотометрический методы. В основе фотоколориметрического метода лежит измерение ослабления интенсивности светового потока, прошедшего через окрашенный раствор в области длин волн от 400 до 760 нм. В основе спектрофотометрического метода лежит избирательное поглощение монохроматического потока световой энергии при прохождении его через исследуемый раствор (окрашенный или бесцветный). Этот метод применим для измерения светопоглощения в широкой области спектра: видимой (400—760 нм), ультрафиолетовой (180—400 нм) и инфракрасной (760—2500 нм). Спектрофотометрическим методом в УФ-области можно проводить раздельное определение веществ в двух- и трехкомпонентных смесях.

Максимумы светопоглощения большинства окрашенных веществ находятся в видимой области, но возможны случаи их расположения и в УФ- или ИК-области спектра. В табл. 5.14 приведены максимумы спектров поглощения УФ-излучения для некоторых функциональных групп органических веществ.

Кривые поглощения имеют вид, который часто является типичным для исследуемого вещества или класса веществ. Поэтому форма кривых поглощения вместе с данными о месте

Таблица 5.14. Максимумы поглощения УФ-излучения некоторыми функциональными группами (хромофорами) или органическими веществами

Функциональная группа или вещество	λ, нм	Функциональная группа или вещество	λ, нм
Олефины:			
>C=C<	190	Амино- $-NH_2$	195
		Нитро- $-NO_2$	210
$(-C=C-)_2$	210—230	Азо- $-N=N-$	285—400
$(-C=C-)_3$	260	Карбонильная: —CHO	210
$(-C=C-)_4$	300	>C=O	
$(-C=C-)_5$	330		
Ацетилен $HC\equiv CH$	175—180		195, 270—285
Бензол C_6H_6	184, 202, 255	Карбоксильная —COOH	200—210
Нафталин $C_{10}H_8$	220, 275, 312	Бромид —B	208
Эфиры —O—	185	Иодид —I	260
Тиоэфиры —S—	194, 215		

расположения максимумов может быть использована для идентификации классов органических соединений.

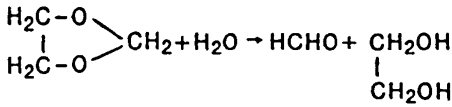
Группы, вызывающие избирательное поглощение, называют хромофорами. Простые органические хромофоры вызывают появление в области 190—800 нм полосы поглощения двух типов [236]. Первая группа —*K*-хромофоры включает все сопряженные системы и приводит к появлению так называемых *K*-полос. Эти полосы обычно характеризуются значениями молярного коэффициента поглощения от 10 000 до 200 000. Кроме того, для этих полос характерно возрастание смещения в сторону больших длин волн с увеличением длины сопряженной системы. Вторая группа — *R*-хромофоры, дает *R*-полосы, обусловленные электронными переходами, происходящими в отдельных кратных связях, которые имеются, например, в карбонильной, нитро-, нитрозо- или азогруппах. Замещение углеводородным остатком вызывает смещение полосы в сторону больших длин волн, причем эффективность возрастает в следующем порядке:

$$CH_3 < C_2H_5 < н\text{-}C_3H_7 < изо\text{-}C_4H_9 < трет\text{-}C_4H_9.$$

R-полосы мало интенсивны: молярный коэффициент погашения обычно составляет 100—200.

Поскольку *K*-полосы гораздо более интенсивны, чем *R*-полосы, очень важно, чтобы органические вещества, используемые для определения спектров поглощения, были хорошо очищены от примесей, дающих *K*-полосы. Если вещество имеет несколько максимумов поглощения, то при количественном определении любого вещества предпочтительно использовать длинноволновую полосу, что позволяет иногда избежать влияния возможных примесей.

Особенности фотометрического определения органических веществ. Реакции между органическими соединениями, в отличие от ионных реакций неорганических соединений, протекают медленно, что обусловлено их сложным механизмом. В некоторых случаях максимально возможная оптическая плотность раствора устанавливается в течение длительного времени. Например, реакция формальдегида с фуксинсернистой кислотой при 20°С завершается только через 6 ч. Некоторые реакции при комнатной температуре почти не протекают, поэтому необходимо нагревание. На скорость реакций влияет также ионный состав раствора, pH и другие факторы. Учитывая низкую скорость и сложность реакций, количественный выход окрашенных продуктов трудно осуществим, т. е. количество экспериментально найденного вещества отличается от теоретического. Например, при определении формальгликоля (М. м. 74,08) используют реакцию гидролиза с образованием формальдегида (М. м. 30,04):



Последний с фуксинсернистой или хромотроновой кислотой дает окрашенное соединение. Для пересчета на содержание формальгликоля найденное количество формальдегида теоретически необходимо умножить на 2,47 (т. е. 74:30). Однако вследствие неполноты протекания гидролиза в условиях эксперимента рекомендуется пользоваться эмпирическим коэффициентом, равным 4,3, что соответствует протеканию гидролиза примерно на 57% [232].

В связи с этим при санитарно-химическом анализе веществ, определяемых по формальдегиду (эпихлоргидрин, этиленоксид, этиленгликоль и др.) стандартную шкалу готовят не из формальдегида, а из искомого вещества [233, 234]. Неполнота протекания реакции не устраняет возможности получения вполне удовлетворительных и воспроизводимых результатов. При соблюдении постоянства условий выполнения реакций оптическая плотность окрашенных растворов пропорциональна концентрациям определяемого соединения.

Механизм процессов, протекающих при фотометрических определениях органических веществ, далеко не всегда установлен. Одним и тем же реакциям иногда приписывают различный механизм.

Особенностью некоторых реакций является возможность протекания процесса по двум и более направлениям с образованием разных продуктов. Примером этого может быть реакция 4-нитрозофенола и анилина, приводящая к образованию азосоединения и индофенола, а также реакция нитрита натрия и фенола в слабокислой среде с образованием 2- и 4-нитрофенолов, 2,4- и 2,6-динитрофенолов [232]. Реакцию нитрита и фенола используют в практике санитарного контроля для определения фенола в воздухе по образованию желтой окраски, обусловленной обоими соединениями.

На направление реакций в фотометрическом анализе в значительной степени влияют условия анализа (температура, pH среды и др.). Влияние pH среды можно наблюдать на примере определения сложных эфиров карбоновых кислот в воздухе по реакции образования гидроксаматов железа [233]. *Первая стадия реакции — образование гидроксамовой кислоты* протекает в щелочной среде ($pH \geqslant 11{,}6$), а стадия получения гидроксамата железа — в кислой среде ($pH = 1-2$).

Известно, что в аналитической реакции может участвовать не одно, а ряд веществ. Так, азосоединения образуются при взаимодействии солей диазония и с аромати-

ческими аминами, и с фенолами, и с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, т. е. реакции во многих случаях неспецифичны. Но из разных соединений в условиях анализа данной реакции можно получить по-разному окрашенные продукты. Однако в основном при совместном присутствии таких веществ приходится прибегать к хроматографическому анализу либо проводить разделение определяемых веществ экстракцией и другими способами. Например, широко применяемая в санитарно-химическом анализе для определения алифатических спиртов реакция конденсации с *п*-диметиламинобензальдегидом [235] неселективна в присутствии сложных эфиров. Последние, гидролизуясь в сернокислой среде, также образуют окрашенные соединения. Поэтому при совместном их присутствии анализ проводят методом газовой хроматографии [236, 237].

Родственные соединения, содержащие одну и ту же функциональную группу, взаимодействуют с реактивами аналогично, но не одинаково. Длина цепи углеродных атомов, положение и характер заместителей влияют на реакционную способность. Поэтому метод определения одного соединения данной группы не всегда в точности можно использовать для других соединений этой же группы. Известно, например, что для определения соединений, содержащих двойные связи, методом окисления до формальдегида рекомендуются различные условия окисления (с нагревом или без нагрева, один окислитель или смесь и др.).

Фотометрическая реакция того или иного вещества может быть использована для определения других соединений. Так, реакция с хромотроповой или фуксинсернистой кислотой служит для определения не только формальдегида в воздухе, но и ряда других веществ (например, этилена, винилхлорида, оксида этилена, этиленгликоля, эпихлоргидрина и других), из которых при гидролизе, дегидратации или окислении образуется формальдегид [233, 234, 238].

При фотометрических определениях органических соединений большую роль играют свойства растворителя. Проведение реакции в среде разных растворителей при прочих равных условиях приводит к разной окраске продуктов реакции: при сочетании фенолов с 4-нитрофенилдиазонием (диазотированным 4-нитроанилином) в водной среде образуются продукты розово-красного цвета [239], в среде ацетона — синего и в среде этилена — пурпурного. Многие нитросоединения, не реагирующие со щелочью в среде ацетона, образуют окрашенные продукты в среде диметилформамида.

Образующиеся окрашенные продукты иногда недостаточно устойчивы и подвергаются гидролизу, окислению, фотохимическим изменениям, влияющим на точность определения. Поэто-

му в этих случаях необходимо строго учитывать время, по истечении которого следует измерять оптическую плотность окрашенных растворов. Для получения удовлетворительных результатов всегда следует соблюдать условия проведения соответствующих фотометрических реакций.

Растворители и их влияние на спектры поглощения. Органические жидкости, применяемые в качестве растворителя, должны отвечать двум основным требованиям: они должны быть инертны по отношению к исследуемому веществу и прозрачны в желаемом интервале длин волн. Для исследований в видимой области в качестве растворителей пригодны обычно любые неокрашенные инертные жидкости, например хлороформ, бензол. В УФ-области спектра эти жидкости имеют очень ограниченное пропускание. Поэтому в этом случае в качестве растворителей чаще всего используют низшие алифатические спирты и насыщенные углеводороды.

Замена одного растворителя другим может привести к изменениям поглощения вещества, обусловленным химическим взаимодействием его с растворителем или диссоциацией. Эти изменения легко отличить от изменений, обусловленных физическими явлениями растворения, которые зависят от природы растворителя и растворенного вещества (полярные и неполярные) и от типа полосы поглощения. Смещение полосы поглощения при изменении растворителя видно на примере ацетона (табл. 5.15).

Влияние растворителя обычно обусловлено ассоциацией молекул растворителя и ослаблением взаимодействия растворителя с растворенным веществом и различно для различных растворителей. Полярные растворяемые вещества сильнее реагируют на изменение природы растворителя, чем неполярные.

При перемене растворителя часто наблюдается изменение интенсивности поглощения. Коэффициент поглощения обычно меняется на ± 5—10%.

Два главных типа полос поглощения (K- и R-полосы) различаются не только интенсивностью, но и положением при изме-

Таблица 5.15. Положение полосы поглощения ацетона в зависимости от природы растворителя [236]

Растворитель	$\lambda_{макс}$, нм	Растворитель	$\lambda_{макс}$, нм
Ацетон (чистый)	274,7	Дихлорметан	275,7
Тетрахлорметан	279,5	Этанол	272,0
н-Гексан	779,0	Уксусная кислота	270,0
Эфир	277,4	Вода	266,4
Этилацетат	277,5	Хлороводородная	264,5
Хлороформ	277,0	кислота (2,6 *М*)	

нении растворителя. Так, R-полосы при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя (например, при замене гексана спиртом) смещаются в сторону меньших, а K-полосы в сторону больших длин волн, т. е. полосы сближаются; при уменьшении диэлектрической проницаемости полосы удаляются друг от друга. Приведенные сведения о положении и смещении K- и R-полос в различных условиях имеют большое значение в тех случаях, когда спектры поглощения используют для изучения структуры соединений.

Выбор оптимальных условий проведения фотометрических измерений в видимой и УФ-областях спектра. Необходимым условием при проведении фотометрических измерений является предварительное доказательство того, что в интервале исследуемых концентраций поглощение вещества подчиняется закону Ламберта — Бера. Для выполнения анализов с минимальными погрешностями и с максимальной чувствительностью фотометрические измерения необходимо проводить в области узкой спектральной полосы, соответствующей максимуму светопоглощения.

При использовании спектрофотометров необходимую область спектра можно получить с помощью монохроматора. Для выполнения анализа на фотоколориметрах оптимальных длин волн света добиваются путем использования имеющихся в комплекте прибора светофильтров. При этом максимум светопропускания фильтра должен соответствовать или быть близким максимуму светопоглощения исследуемого раствора.

Фактором, влияющим на точность фотометрических определений, является также область измеряемых оптических плотностей (светопропускание).

Экспериментальным путем, а также теоретическими расчетами установлено, что результаты получаются более точными, если измерения оптических плотностей выполняют в пределах $0{,}2<D<0{,}8$. Поскольку контроль воздуха осуществляют микрометодами, следует проводить измерения в пределах $0{,}2<D<0{,}7$.

Важной характеристикой фотометрических, как и других, методов анализа является предел измерения, т. е. минимальное количество вещества, поддающееся надежному определению. Минимальную концентрацию вещества (в моль/л), при которой еще возможны спектрофотометрические измерения, можно вычислить по уравнению:

$$C_{\text{мин}}=D_{\text{мин}}/\varepsilon_{\text{макс}}l_{\text{макс}}. \qquad (5.18)$$

В качестве примера вычислена минимальная концентрация тория при его определении с реактивом арсеназо III. Известно, что при $\lambda=640$ нм $\varepsilon=1{,}25\cdot 10^5$. Принимаем: $D=0{,}01$; $l=1$ см.

$$C=0{,}01/1{,}25\cdot 10^5 l=8\cdot 10^{-8} \text{ моль/л}. \qquad (5.19)$$

Уравнение можно преобразовать так:

$$m = 10^3 DVnA/\varepsilon l, \qquad (5.20)$$

где m — масса определяемого элемента, мкг; V — объем раствора в кювете, мл; n — число атомов элемента, входящего в молекулу поглощающего свет соединения; A — атомная масса элемента.

Из уравнения (5.20) следует, что для повышения чувствительности определений (снижение предела измерения) следует увеличить толщину светопоглощающего слоя l и снизить предельное значение измеряемой оптической плотности D. Однако возможности в этом отношении ограничены, так как удлинение пути светового луча l приводит к увеличению конечного объема раствора и сопровождается увеличением оптической плотности. Вместе с тем определения в области малых значений D сопровождаются существенным увеличением погрешности измерений.

Уравнение (5.20) при замене отношения V/l, характеризующего «живое» сечение кюветы, на площадь поперечного сечения луча q ($см^2$) в свою очередь можно представить в виде:

$$m = 10^3 qDnA/\varepsilon. \qquad (5.21)$$

Отсюда следует, что уменьшение площади q светового потока в кювете можно считать очень эффективным средством снижения предела измерения анализируемого вещества. Этот прием широко применяют в фотометрии путем использования специальных кювет малой вместимости и с более низким значением q.

В обычных фотоколориметрах уменьшения площади поперечного сечения луча света достигают с помощью специальных вкладышей или установкой в кюветной камере диафрагм, сужающих световой поток.

Спектрофотометрия основана на тех же законах светопоглощения, что и фотоколориметрия. В отличие от последней, в спектрофотометрии исследуют поглощение монохроматического света, т.е. излучения в узком интервале длин волн (± 1—2 нм). В связи с этим повышается точность определений и снижается предел обнаруживаемых концентраций. Поэтому спектрофотометрический метод особенно пригоден для определений малых количеств веществ. Другим преимуществом спектрофотометрического анализа является возможность исследования бинарных и многокомпонентных систем путем измерения оптической плотности раствора при различных длинах волн монохроматического света, включая ультрафиолетовую видимую и инфракрасную области спектра.

Определение веществ по собственному поглощению света. Многие органические соединения, растворенные в том или ином растворителе, характеризуются способностью поглощать УФ-лучи. Анализ проводят без предварительной обработки исследуемого раствора, он основан только на собственном поглощении

определяемых веществ. При таких определениях достигается довольно высокая чувствительность (0,2—0,5 мкг/мл). В качестве растворителей используют воду, этилен, гексан, гептан, изооктан и др. Очень важно, чтобы растворитель не содержал примесей, поглощающих в той же области, что и исследуемые вещества. Измерения светопоглощения проводят главным образом в диапазоне 220—370 нм. При более низких значениях длин волн сильнее сказывается влияние посторонних веществ.

Метод УФ-спектрофотометрии по собственному спектру поглощения нашел свое отражение и в практике санитарно-химического анализа, в основном при анализе пестицидов и при контроле вредных веществ (антибиотиков) на предприятиях фармацевтической промышленности. При этом контроль воздуха осуществляют обычно на участках сушки и фасовки препаратов, где сопутствующие примеси практически отсутствуют. В табл. 5.16 представлен перечень некоторых веществ, определяемых в практике санитарного контроля по собственному поглощению.

Описаны также методики, в которых определение связано с выполнением реакций, приводящих к получению соединений, хорошо поглощающих в УФ-области спектра.

Как отмечалось выше, замена в молекуле соединений одной хромофорной группы другой приводит к смещению максимума поглощения в сторону длинных (батохромное смещение) или коротких волн (гипохромное смещение).

Спектрофотометрическое определение в УФ-области с использованием явления батохромного смещения представляет значительный интерес для раздельного определения бинарных смесей. Таким способом определяют фенол и анилин в воздухе при переработке фенопластов [245]. При этом сначала измеряют све-

Таблица 5.16. Поглощение растворов некоторых соединений в УФ-области спектров

Соединение	Растворитель	$\lambda_{макс}$, нм	Предел измерения, мкг/мл	Литература
Стирол	Этанол	246	0,2	[240]
Дилудин	»	371	1,0	[241]
Карбокралин	Вода	322	0,4	[242]
Стиромаль	0,1 *М* раствор NaOH	260	2	[243]
Пестициды				
лассо	Этанол	265	2	[244]
суффикс	»	252	2	[244]
СР-52223	»	267	2	[244]
Дихлорпиридазон	Диметилформамид	316	0,5	[244]
Никотиновая кислота	0,1 *М* раствор HCl	262	1	[245]
Никотинамид	То же	262	1	[245]
Талозин	Вода	290	1	[245]
Псевдокумол	Этанол	275	10	[245]
Галловая кислота	0,1 *М* раствор HCl	270	3	[246]

топоглощение обоих компонентов в щелочном растворе (0,8%-ный раствор карбоната натрия) при 235 нм. Затем раствор нейтрализуют хлороводородной кислотой, в результате чего светопоглощение фенола смещается и вновь измеряют оптическую плотность, обусловленную только анилином на этой же длине волны. Оптическую плотность фенола определяют по разности. На основе эффекта батохромного смещения основано определение морфина и кодеина в присутствии щелочи [247], трифтазина в присутствии серной кислоты и некоторых других соединений.

Раздельное определение веществ методом УФ-спектрофотометрии. Количественное определение соединений методом УФ-спектрофотометрии основывается на аддитивности поглощения [247]. В простейшем случае смеси двух компонентов имеется два основных метода определения поглощения индивидуальных веществ.

1. Метод разности [244] заключается в том, что сначала определяют поглощение смеси при подходящей длине волны, затем каким-либо способом удаляют искомый компонент и снова измеряют светопоглощение при той же длине волны. Это поглощение соответствует оставшемуся веществу, а разность двух оптических плотностей есть функция концентрации удаленного вещества. Этот метод был использован, например, при раздельном определении стирола и бензальдегида в воздухе рабочей зоны [246].

Если при удалении определяемого вещества не происходит изменения других поглощающих компонентов, то этот метод применим и к сложным смесям.

2. Метод Фирордта заключается в том, что выбирают две длины волны таким образом, чтобы при одной длине интенсивности поглощения этих двух соединений сильно различались (т.е. наблюдаемое поглощение соответствует концентрации только одного из веществ), а при другой длине волны оба соединения поглощали бы довольно интенсивно. Это будет соответствовать суммарному поглощению вещества. По разности поглощения определяют концентрацию второго компонента. Этот способ исследования двух компонентных смесей является наиболее простым.

Нефелометрия и турбидиметрия. При прохождении света через дисперсные системы (аэрозоли, суспензии, эмульсии) происходит рассеяние или поглощение излучения частицами дисперсной фазы. Это явление положено в основу нефелометрии и турбидиметрии.

Метод, основанный на измерении интенсивности рассеянного света, называется нефелометрией. При турбидиметрическом методе анализа измеряют ослабление интенсивности светового потока при прохождении через дисперсную систему.

Чувствительность нефелометрических и колориметрических

методов примерно одинакова, но первые характеризуются несколько более высокими погрешностями измерений. Отечественная промышленность выпускает нефелометр жидкостной фотоэлектрический с микро-ЭВМ типа НФО и турбидиметр фотоэлектрический ТФ.

Инфракрасная спектрометрия. Спектры поглощения в инфракрасной области связаны с изменением колебательного и вращательного энергетического состояния молекул и содержат чрезвычайно специфичную информацию о строении химических соединений и наличии в их молекулах различных функциональных групп. Вследствие этого ИК-спектрометрия стала высокоэффективным методом идентификации органических веществ и расшифровки их структуры.

ИК-область спектра — от 0,8 до 200 мкм (от 1200 до 50,0 $см^{-1}$ волновых чисел). Эту область в зависимости от различных колебательно-вращательных энергетических уровней молекул можно разбить на несколько участков. Ближняя ИК-область занимает диапазон примерно от 800 до 2500 нм (от 0,7 до 2,5 мкм) и непосредственно примыкает к видимой области света. Пики поглощения в этой области обусловлены валентными колебаниями водорода между другими атомами молекулы и вследствие слабой интенсивности эти спектральные полосы редко используют для исследования состава вещества.

Фундаментальная (основная) область — от 2,5 до 50 мкм. Наблюдаемые в этом интервале спектры отличаются особой специфичностью для отдельных структур и позволяют проводить качественные и количественные определения. Интервал 2,5—15 мкм наиболее часто используют для анализа органических соединений, так как именно здесь располагаются характерные пики поглощения многих функциональных групп. Область от 15 до 50 мкм включает полосы поглощения, обусловленные колебаниями циклических структур и тяжелых атомов, может использоваться при исследовании неорганических соединений. К далекой ИК-области относят диапазон длин волн от 50 до 500 мкм, в которой наблюдаются спектры поглощения, обусловленные низкочастотными колебаниями и вращениями молекул.

Аппаратура для фотометрического метода анализа. В любой прибор, предназначенный для фотоколориметрического или спектрофотометрического анализа входят: источник света, набор светофильтров, кюветы, приемник излучения (фотоэлемент), стабилизатор электрического тока. В качестве источников света в зависимости от типа прибора применяют обычные лампы накаливания, ртутно-кварцевые и водородные лампы. Светофильтры служат для монохроматизации света, т.е. для пропускания света с определенным диапазоном длин волн. Обычно в фотоколо-

Таблица 5.17. Характеристика светофильтров

Окраска исследуемого раствора	Окраска подходящего светофильтра	Приблизительная область длины волны, нм
Фиолетовая	Желто-зеленая	560—575
Синяя	Желтая	575—590
Зелено-синяя	Оранжевая	590—625
Сине-зеленая	Фиолетовая	625—750
Зеленая	Пурпурная	—
Желто-зеленая	Фиолетовая	400—450
Желтая	Синяя	450—480
Оранжевая	Зелено-синяя	480—490
Красная	Сине-зеленая	490—500

риметрах в качестве светофильтров используют окрашенные стекла. При выборе светофильтров удобно пользоваться табл. 5.17.

В спектрофотометрах для более тонкого выделения необходимого участка спектра служат кварцевые призмы и дифракционные решетки. Поворачивая призму или решетку соответствующей установкой диафрагмы, выделяют пучок с нужной длиной волны, который и направляется в кювету.

Приемники излучения — фотоэлементы — служат для преобразования световой энергии в электрическую и в конечном счете для оценки интенсивности светового потока.

Для проведения измерения на спектрофотометре в широком диапазоне длин волн (от 190 до 2500 нм) используют два фотоэлемента: сурьмяноцезиевый для области 220—650 нм и кислородноцезиевый — для 600—1100 нм.

В табл. 5.18 приведена характеристика отечественных приборов, используемых для фотометрических измерений в широком диапазоне длин волн.

Вследствие общности принципов ИК-спектрометры имеют те же основные узлы, что и спектрофотометры для видимой и УФ-области спектра, т.е. источник излучения, монохроматор, кюветы (держатель образца в случае твердой пробы), детектор и регистрирующее устройство. Однако эти приборы несколько различаются по конструкции, используемым материалам и технике выполнения измерений.

С целью снижения влияния содержащихся в атмосферном воздухе CO_2 и паров воды (интенсивно поглощающих излучение в фундаментальной области спектра) в ИК-спектрометрах используют двухлучевые оптические системы.

В качестве источника излучения применяют глобар и штифт Нернста. Глобар представляет собой стержень из карбида кремния, нагреваемый электрическим током до 1300—1700°С, а штифт Нернста в виде полого стержня длиной 3 см изготовляют из оксидов циркония и иттрия.

Ввиду того, что стекло плохо пропускает ИК-лучи, в ИК-спек-

Таблица 5.18. Приборы, выпускаемые отечественной промышленностью для фотометрических измерений

Наименование и тип прибора, завод-изготовитель	Спектральный диапазон, нм	Краткая техническая характеристика
Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2, Загорский оптико-механический завод	315—980	Определение концентраций в жидких растворах, измерение коэффициента пропускания или оптической плотности в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра. Имеется 11 светофильтров, рабочая длина кювет 5, 10, 20, 30, 50 мм. Основная погрешность ±1%. Габариты 435×355×330 мм, масса 12 кг, срок службы 10 лет, цена 990 руб.
Колориметр фотоэлектрический концентрационный с микропроцессором КФК-2МП, Загорский оптико-механический завод	315—980	То же, около 1500 руб.
Спектрофотометр регистрирующий СФ-18, Ленинградское оптико-механическое объединение	400—750	Измерение коэффициентов пропускания и оптических плотностей, абсолютных и относительных коэффициентов диффузного отражения различных веществ. Погрешность измерения ±0,5%. Габариты 1100×250×430 мм, масса 200 кг
Спектрофотометр автоматический с микропроцессором СФ-39, Ленинградское оптико-механическое объединение	190—750	Измерение коэффициентов пропускания и оптических плотностей жидких и твердых прозрачных веществ, регистрация на цифровом табло, возможность регистрации на телетайпе и перфоленте. Погрешность измерения коэффициента пропускания ±1%. Габариты 1250×670×420 мм, масса 130 кг
Спектрофотометр СФ-46, Ленинградское оптико-механическое объединение	186—1100	Прибор однолучевой. Погрешность по длинам волн ±0,5 нм, погрешность измерения по пропусканию ±1%
Спектрофотометр СФ-56, Ленинградское оптико-механическое объединение	190—1100	То же
Инфракрасный спектрофотометр ИКС-25	4000—250 $см^{-1}$	—
Инфракрасный спектрофотометр ИКС-29	4000—400 $см^{-1}$	Коэффициент пропускания 10—100%; имеется 8 программ и вывод на числовое вычислительное устройство, масса 65 кг

трометрах используют отражающую, а не пропускающую оптику и применяют монохроматоры с дифракционной решеткой.

Многие типы фотоэлементов нечувствительны к электромагнитному излучению с длиной волны более 1 мкм, поэтому ИК-излучение обнаруживают и измеряют по вызываемому им тепловому эффекту с помощью чувствительной термопары,

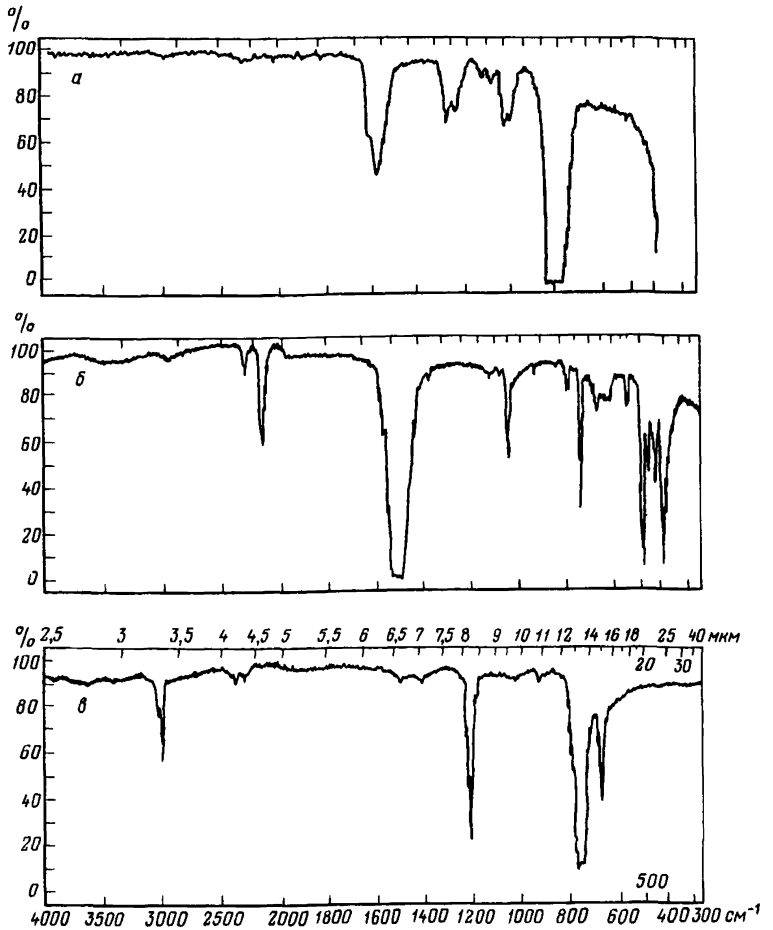


Рис. 5.4. Спектры пропускания тетрахлорметана (*а*), сероуглерода (*б*) и хлороформа (*в*)

термометра сопротивления или полупроводниковых и пневматических детекторов.

Пробы, исследуемые методом ИК-спектрометрии, могут быть твердыми, жидкими и газообразными. Чаще всего имеют дело с жидкими пробами, кюветы для которых представляют собой две пластинки из прозрачного для ИК-излучения материала с очень

незначительным зазором между ними. Жидкие пробы вводят в кюветы с помощью шприца, а при использовании разборных кювет пробу наносят на одну из пластин, к которой затем прижимают другую, и закрепляют в специальном держателе. Кюветы для газообразных проб аналогичны жидкостным, но имеют большие размеры поглощающего слоя (5—10 см). При определении в газе микропримесей торцы стен кюветы заменяют полированными зеркальными поверхностями, многократно отражающими ИК-излучение и тем самым существенно увеличивающими эффективную толщину поглощающего слоя (до 1—100 м).

Исследование твердых образцов может быть осуществлено наиболее просто путем растворения их в соответствующей жидкости. Для растворения твердых органических веществ в практике ИК-спектрометрии применяют тетрахлорметан, хлороформ и сероуглерод, спектры пропускания которых показаны на рис. 5.4.

Твердые пробы, нерастворимые в обычных жидких средах, готовят к анализу путем тщательного измельчения с таким расчетом, чтобы размеры частиц не превышали длину волн используемой области ИК-спектра (2—3 мкм). Порошкообразную пробу смешивают с безводным бромидом калия (цезия) и прессуют в вакууме под давлением до 5000 мг/см^2 в виде специальных таблеток.

Типы приборов для исследований в ИК-области спектра представлены в разд. 5.7.

5.7. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Спектроскопические методы можно разделить на четыре группы: атомно-эмиссионная спектрометрия; атомно-абсорбционная спектрометрия; атомно-флуоресцентная спектрометрия; оптико-акустическая спектрометрия. Атомно-эмиссионную спектрометрию (или спектрографию) подразделяют с учетом способа атомизации пробы и возбуждения спектра на пламенную и непламенную. Атомно-абсорбционная и флуоресцентная спектрометрии инструментально аналогичны пламенной эмиссионной спектрометрии с той лишь разницей, что в первых двух методах пламя (или непламенное устройство) служит в качестве атомизатора. Все более широкое применение в атомно-абсорбционной спектрометрии находят непламенные атомизаторы, обычно в форме высокотемпературных трубчатых печей.

С точки зрения оборудования все три метода имеют много сходных черт. Каждый из методов обладает присущими ему достоинствами и недостатками, которые во многих случаях зависят от области применения, типа пробы, числа образцов, качества пробы, требуемого предела обнаружения и той информации, которую желательно получить.

5.7.1. Атомно-эмиссионная спектрометрия

Принцип метода заключается в следующем: атому сообщается энергия обычно посредством соударений с высокотемпературными атомами и молекулами в источнике, где происходит атомизация и возбуждение, которое сводится к электронным переходам внутри атома с более низких уровней на более высокие. Образовавшийся возбужденный атом может потерять приобретенную энергию в процессе излучения и вернуться в первоначальное состояние. Кроме указанного перехода возможны и другие переходы с более высоких уровней энергии на более низкие, что приводит к возникновению серии эмиссионных линий одного элемента [248].

Интенсивность излучения при данной концентрации атомов определенного элемента в источнике пропорциональна температуре источника возбуждения. Однако при более высоких температурах большую роль начинает играть ионизация; спектр становится более сложным и быстро возрастает эмиссионный фон источника.

Основными достоинствами атомно-эмиссионного метода являются низкие аналитические пределы обнаружения многих элементов, относительно несложное оборудование, хорошая селективность, быстрота выполнения анализа и возможность одновременного многоэлементного определения. Основные ограничения связаны с типом используемого источника возбуждения и неразделенностью процессов атомизации и возбуждения.

Источники возбуждения подразделяются на две основные категории: пламенные (химические пламена, образующиеся при сгорании различного топлива в различных окислителях); непламенные (электрические разряды разных типов — дуга, искра и высокочастотная плазма).

Температура наиболее широко используемых пламен лежит в области 2000—3000 К, что обеспечивает низкий предел обнаружения.

Дуговой разряд постоянного тока широко используют как источник возбуждения спектра. Дуга представляет собой относительно сильноточный низковольтный разряд между двумя электродами, один из которых (обычно анод) содержит анализируемую пробу; разряд происходит в воздухе или в некоторых других газовых смесях при атмосферном давлении. Электроды наиболее часто изготовляют из высокочистого графита из-за большой термостойкости этого материала и вследствие простоты его обработки и очистки. Для этого высокотемпературного источника характерны низкие пределы обнаружения наряду с возможностью одновременного многоэлементного анализа.

Искра переменного тока, или высокочастотный искровой разряд, давая худшие пределы обнаружения, чем дуга постоянного

тока, обладает довольно высокой воспроизводимостью и может быть использована в количественном анализе.

В последние годы появились некоторые новые эмиссионные источники: дуговые плазмотроны, лазерный микрозонд, высокочастотный плазменный факел и капиллярная дуга.

Дуговой плазмотрон представляет собой факел, образованный из плазмы дуги постоянного тока, стабилизированный потоком газа и приспособленный к анализу растворов [249].

Лазерный микрозонд удобен для анализа очень малых проб или для исследования очень малых площадей образцов. Луч от импульсного рубинового лазера с модулированной добротностью фокусируется с помощью микроскопа на очень малую площадь поверхности образца. Факел образовавшихся паров проходит между двумя близко расположенными электродами, пары вызывают пробой межэлектродного промежутка, в результате чего происходит возбуждение спектра пробы.

Высокочастотный плазменный факел — это высокочастотный плазменный разряд с индуктивной связью, горящей в аргоне при атмосферном давлении. Это, вероятно, один из наиболее перспективных эмиссионных источников для одновременного многоэлементного анализа методом эмиссионной спектрометрии. В литературе описаны установки с использованием высокочастотного плазменного факела в гелии и с ультразвуковой распылительной системой [248].

Капиллярная дуга является уникальной и интересной системой отбора пробы и возбуждения ее спектра для атомно-эмиссионной спектрометрии твердых проводящих образцов. Процессы отбора пробы и возбуждения спектра разделены: генератор аэрозоля образует мелкие частицы непосредственно из поверхности твердого металлического образца, и эти частицы доставляются в капиллярную дугу постоянного тока, горящую в аргоне при атмосферном давлении. Хорошая воспроизводимость, возможность анализа больших образцов и другие особенности делают это устройство перспективной системой отбора и возбуждения спектра пробы.

Для выделения или разделения атомных линий и измерения их интенсивностей используют спектрографы или спектрометры — оптические устройства одного и того же типа, различающиеся лишь способами регистрации и измерения излучения источника. Приборы состоят из диспергирующего устройства (монохроматора), предназначенного для разделения различных эмиссионных линий по длинам волн, и приемника (или приемников) излучения какого-либо типа. В спектрометр обычно включен фотоэлектрический приемник излучения (например, фотоумножитель), который преобразует излучение в электрический сигнал; в спектрографе используют фотографическую регистрацию, например, с помощью фотоэмульсии (пленки или пластинки).

Таблица 5.19. Отечественные приборы, применяемые в атомно-эмиссионном анализе [253]

Прибор	Техническая характеристика
Спектрограф кварцевый ИСП-30	Качественный и количественный анализ металлов, сплавов, руд, химических препаратов. Действие основано на спектральном разложении света кварцевой призмой. Все узлы спектрографа размещены на литом основании и закрыты общим кожухом. Область спектра 200—600 нм, длина спектра 220 мм, пределы изменения времени обжига и экспозиции 0—3 мин, размер фотопластинки 9×24 см. Питание от сети переменного тока напряжением 220 В. Масса спектрографа и рельса 60 кг
Спектрограф ИСП-51	Спектральный анализ в видимой и ближней инфракрасной областях спектра (360—1000 нм). Действие основано на спектральном разложении света стеклянными призмами. Состоит из трех самостоятельных частей: коллиматора, призменной части и камеры. Размер фотопластинки 6,5×9 см. Масса спектрографа с рельсом 116 кг
Спектрограф ДФС-8	Спектроскопический анализ металлов, сплавов, руд, минералов. Выпускается в трех вариантах: ДФС-8-1 и ДФС-8-2 (спектральный диапазон 200—1000 нм), ДФС-8-3 (200—800 нм). Размер фотопластинки 13×18 см. Питание от сети переменного тока напряжением 220 В, масса 520 кг
Спектрограф дифракционный ДФС-452	Исследование спектров испускания, требующих достаточно высокой дисперсии в широком спектральном диапазоне (190—1100 нм). Прибор состоит из собственно спектрографа и рельса с осветительной системой. Питание от сети переменного тока напряжением 220 В. Размер фотопластинки 9×24 см, масса 108 кг
Микрофотометр регистрирующий ИФО-451	Измерение и регистрация плотности почернения фотопластинок и фото- и рентгеновских пленок. Принцип работы основан на поочередном сравнении двух световых потоков: прошедшего через измеряемый объект и эталонного. Основными узлами прибора являются нижний и верхний корпуса, предметный столик, связанный масштабным рычагом со столиком самописца. Масса 85 кг

Спектрометры подразделяют на одноканальные и многоканальные, если они соответственно выделяют и измеряют одновременно один или более чем один спектральный интервал.

В спектрографах в качестве диспергирующих устройств вместо ранее используемых стеклянных либо кварцевых призм широко применяют высококачественные, относительно недорогие дифракционные решетки, что привело к возникновению спектральных систем с линейной дисперсией [250].

Фотографическая эмульсия в спектрографах позволяет получать одновременно всю спектральную информацию, заключенную в широком спектральном интервале, обеспечивает сохранность записанных данных и возможность исследовать их повторно. Эмульсия играет роль интегрирующего устройства, так как накапливает регистрируемое излучение.

К недостаткам этого приемника света относят: почернение эмульсии, связанное с интенсивностью воздействующего света, оно нелинейно зависит от интенсивности и изменяется с длиной волны; период времени около 20—30 мин на проявление, фиксирование и промывку пленки или пластинки; необходимость специального устройства (микрофотометр, денситометр) для измерения интенсивности почернения.

Среди новых разработок есть многоканальные приемники света, которые призваны заменить фотоэмульсию. Это телевизионные трубки, растры из фотодиодов, фототранзисторы или фотосопротивления (например, видиконы), достоинства которых заключаются в контактности и быстродействии.

Количественное определение содержания элемента проводят по градуировочному графику, устанавливающему зависимость измеренной интенсивности линий элементов (стандартов) от концентрации элементов, излучающих эти линии.

Атомно-эмиссионная спектрометрия нашла применение в технологии, при контроле воздуха рабочей зоны, в частности для определения металлов [13, 251, 252].

Основные характеристики отечественных приборов, используемых в атомно-эмиссионном анализе, представлены в табл. 5.19.

5.7.2. Атомно-абсорбционная спектрометрия

Метод атомной абсорбции можно представить в виде схемы: проба переводится в атомное состояние и измеряется уменьшение интенсивности излучения соответствующей линии внешнего (просвечивающего) источника, обусловленное поглощением света атомами пробы.

Для получения свободных атомов используют различные атомизаторы. В течение многих лет фактически в любом атомно-абсорбционном приборе применяли пламя ацетилен — воздух и горелку камерного типа с щелевой насадкой. Шагом вперед был переход к пламени оксид азота(I) — ацетилен, обладающим высокой температурой, что помогло снизить пределы обнаружения и увеличить число определяемых элементов.

Одной из наиболее интересных и удачных систем непламенной атомизации являются высокотемпературные печи — в основном графитовые трубчатые печи. Применение подобных устройств в аналитических целях впервые было осуществлено Львовым [254, 255].

Исследовалось много аналитических устройств, состоящих из нагреваемых графитовых трубок, графитовых стержней, танталовых лент, платиновых и вольфрамовых проволочек и др. При использовании последних пробу наносят непосредственно на поверхность графита и атомизируют нагреванием. Однако эти очень простые устройства несколько меньше распространены из-за

недостатка, связанного с тем, что проба испаряется с нагреваемой поверхности и испытывает резкий перепад температуры, что может привести к несколько большему влиянию основы.

В графитовых трубчатых печах обычно используют малые объемы проб (1—100 мкл). Пробу вводят пипеткой в печь, через печь пропускают относительно небольшой электрический ток для испарения растворителя, и затем быстро повышают температуру, испаряя и атомизируя сухой остаток. Двумя основными достоинствами этих нагреваемых графитовых анализаторов являются низкие пределы обнаружения элементов и возможность анализировать очень малые пробы.

Графитовые печи не имеют некоторых недостатков, свойственных пламенам, а пределы обнаружения на два порядка ниже чем при атомизации в пламени [248]. Это достигается за счет инертной (азот или аргон) атмосферы, сильно восстановительной среды (углерод при высокой температуре), низкого фонового излучения печи, относительно небольшого объема, в который поступают атомы определяемого элемента, в результате чего создается значительная их концентрация.

В атомно-абсорбционной спектрометрии необходим внешний источник, излучающий спектральные линии, характерные для определяемого элемента, или источник непрерывного спектра. Наиболее широко распространенным источником линейчатого спектра является разрядная трубка или лампа с полым катодом, представляющая собой герметически запаянный стеклянный баллон, заполненный инертным газом (неоном или аргоном) при низком давлении. Катод в форме полого цилиндра изготовлен из чистого металла или сплава требуемого элемента или покрыт ими изнутри. В лампе возникает тлеющий разряд, при этом ионы аргона или неона распыляют часть материала катода в газовую фазу, где атомы возбуждаются, соударяясь с ионами и электронами, и излучают эмиссионный спектр нужного элемента.

Большинство ламп с полым катодом работают при токах от 10 до 20 мА. Интенсивность излучения лампы обычно возрастает с увеличением тока, однако по мере увеличения тока ширина линий увеличивается и при больших токах возможно даже самообращение линий. Для достижения максимальной чувствительности важно, чтобы ширина эмиссионных линий источника была бы меньше, чем ширина абсорбционных линий элемента в ячейке атомизации.

Для устранения наиболее существенного ограничения атомно-абсорбционной спектрометрии — необходимости для каждого определяемого элемента иметь отдельный источник линейчатого спектра — сделаны попытки в качестве источника спектра использовать источники сплошного света. Однако потери в чувствительности, пределах обнаружения, ограничения, обусловленные современным техническим уровнем, не привели к широкому

Таблица 5.20. Отечественные приборы, применяемые в атомно-абсорбционной спектрофотометрии

Прибор	Техническая характеристика
Спектрофотометр атомно-абсорбционный типа С-115	Определение концентрации химических элементов в жидких пробах различного происхождения. Представляет собой коробчатую конструкцию, состоящую из оптического блока и шасси. Атомизаторы — пламя и графитовая печь. Комплектуется потенциометром и набором ламп на на 30 элементов. Спектральный диапазон 190—860 нм. Предел обнаружения в пламени для различных элементов $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-1}$ мкг/мл, масса 128 кг [258]
Спектрофотометр атомно-абсорбционный С-115 М1	Определение массовой концентрации химических элементов в жидких пробах различного происхождения. Представляет собой коробчатую конструкцию, состоящую из оптического блока и шасси. Атомизатор — пламя. Имеет дейтериевый корректор фона, что обеспечивает возможность использования с непламенными атомизаторами типа «графитовая печь». Комплектуется набором спектральных ламп на 30 элементов, в дальнейшем намечается увеличить их до 50 элементов. Спектральный диапазон 190—900 нм, предел обнаружения в пламени для различных элементов $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ мкг/мл, масса 100 кг [259]
Атомно-абсорбционный спектрофотометр автоматизированный ААС-А	Определение химических элементов в водных растворах. Конструктивно прибор выполнен в виде единого блока, вне которого размещены цифро-печатающее устройство и компрессор. Атомизатор — пламя. Оснащен устройством автоматической подачи пробирок с растворами и устройствами для автоматического построения градуировочного графика. Комплектуется набором ламп на 67 элементов. Спектральный диапазон 190—850 нм. Предел обнаружения $5 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл, масса 130 кг [249]

использованию источников сплошного спектра в атомно-абсорбционной спектрометрии. Заслуживают внимания некоторые новейшие усовершенствования — приборы оснащены интегрирующими устройствами, выдают результаты измерений в цифровом виде, имеют выход на ЭВМ и оборудованы встроенными микропроцессорами. К другим основным усовершенствованиям относятся коррекция фона и непламенные системы атомизации.

Атомно-абсорбционная спектрометрия является одним из наиболее широко используемых методов при определении большинства металлов в области концентраций от микрограммов до нанограммов на миллилитр; некоторые элементы могут быть определены и при более низких концентрациях. Метод относится к числу чувствительных, селективных, простых и относительно нетрудоемких.

К ограничениям этого метода следует отнести: необходимость растворения пробы и непригодность для прямого анализа

твердых проб; необходимость источника излучения для каждого определяемого элемента; непригодность метода для одновременных многоэлементных определений.

Приборы, основанные на атомно-абсорбционной спектрометрии, используют в аналитической практике при исследованиях и анализе самых разнообразных объектов [13, 251, 252, 256, 257].

Перечень приборов, основанных на атомно-абсорбционном методе, выпускаемых отечественной промышленностью, представлен в табл. 5.20.

5.7.3. Атомно-флуоресцентная спектрометрия

Атомно-флуоресцентная спектрометрия по существу является комбинацией процессов поглощения и излучения. Излучение от внешнего источника поглощается, в результате чего атомы возбуждаются, затем излучают свет, который регистрируется и измеряется. К преимуществам этого метода относится возможность снижения пределов обнаружения в зависимости от увеличения интенсивности возбуждающего излучения и возможность использования источника (источников) линейчатого (или непрерывного) спектра для многоэлементных определений при исключительной простоте спектров флуоресценции [248].

Основные ограничения метода обусловлены следующим: рассеяние света частицами вещества в атомном состоянии; отсутствие достаточно интенсивных источников линейчатого спектра для всех элементов; относительно низкая интенсивность в спектральном интервале $\approx$0,001 нм (интервал поглощения атомов); низкая интенсивность излучения в ультрафиолетовой области, где большинство элементов имеют наиболее интенсивные резонансные линии.

В атомно-флуоресцентной спектрометрии используют в качестве атомизаторов как пламена, так и печи. Особыми требованиями, предъявляемыми к атомизаторам, являются низкое фоновое излучение самого атомизатора и низкая концентрация тушащих молекул (с нелазерными источниками) для получения максимального квантового выхода флуоресценции, а значит, и максимального сигнала.

К системе атомизации, имеющей низкое фоновое излучение, относят разделенные пламена.

В атомно-флуоресцентном анализе используют несколько типов непламенных систем атомизации: танталовую ленту, платиновую петлю, платиновую трубчатую печь [248]. Первые два типа атомизаторов используют для анализа отдельных проб малого объема, последний — при непрерывном введении пробы (с ограничением температуры до 1600°С).

В атомной флуоресценции в сравнении с атомной абсорбцией реализуется дополнительное преимущество: если в системе ато-

мизации в печи используют газ, подобный аргону (атомы газа имеют энергию возбуждения бо́льшую, чем энергия возбуждения атомов любого металла), уменьшается тушение флуоресценции, т.е. увеличивается квантовый выход (и следовательно, улучшаются пределы обнаружения).

Одной из наиболее важных составных частей атомно-флуоресцентной системы является источник возбуждения. Пределы обнаружения этим методом непосредственно зависят от интенсивности источника возбуждения [248, 260]. Источники возбуждения могут быть классифицированы на: низкоинтенсивные источники линейчатого спектра (также как лампы с полым катодом), которые имеют ограниченное распространение в атомной флуоресценции из-за относительно низкой интенсивности излучения; высокоинтенсивные (нелазерные) источники линейчатого спектра (лампы с парами металлов — ртути, кадмия, цинка, иридия, таллия, некоторые типы ламп с полым катодом, безэлектродные, разрядные лампы); источники сплошного спектра (при их использовании не требуется термическое возбуждение спектра атомов, ослабляются требования к монохроматору, что делает возможным использование метода для одновременного многоэлементного анализа; ограничения — низкая интенсивность в ультрафиолетовой области); высокоинтенсивные источники (импульсные лазеры на красителях с перестраиваемой длиной волны), ограничения связаны с их стоимостью и величиной перекрываемого ими спектрального диапазона [261].

Отечественной промышленностью выпускается лабораторный флуориметр КВАНТ, предназначенный для измерения отношения световых потоков флуоресценции двух и более проб жидкости, при этом в качестве меры сравнения принимается поток флуоресценции одной из проб [223]. В основу работы прибора заложен принцип фотометрирования, т.е. сравнения световых потоков двух каналов, содержащих кювету с исследуемым флуоресцирующим веществом в одном канале и рассеивающую свет пластинку в другом. Предварительно, перед началом измерений, световой поток в канале сравнения устанавливается равным световому потоку в канале кюветы от вещества с известным параметром (например, концентрацией).

Прибор переносной, имеет два блока: измерительный блок и стабилизатор напряжения. Спектральный диапазон: возбуждения — 280—600 нм, флуоресценции — 300—600 нм. Пределы измерения отношения световых потоков 5—100%, шкала прибора равномерная с ценой деления 1%. Пределы допускаемой основной абсолютной погрешности измерения отношения световых потоков $\pm 2{,}5\%$ в диапазоне световых потоков флуоресценции, создаваемых растворами флуоресценции с концентрациями от 10^{-3} до 500 мкг/л. Вместимость кювет не более 5 мл. Продолжительность прогрева прибора не более 60 мин, продолжитель-

ность непрерывной работы не менее 8 ч. Питание осуществляется от сети переменного тока напряжением 220 В. Масса блоков: измерительного — 25 кг, стабилизатора — 9 кг.

5.7.4. Оптико-акустическая спектрометрия

Метод оптико-акустической (ОА) спектрометрии основан на оптико-акустическом эффекте, заключающемся в возникновении акустических колебаний в образце при облучении его модулированным на звуковой частоте или импульсным излучением (УФ, видимым, ИК) [224, 262]. Этот эффект возникает за счет преобразования части поглощенной энергии в тепловую, что приводит к появлению в образце акустических колебаний, которые регистрируются микрофоном.

Исследуемый образец (например, в виде жидкости) помещают в акустическую ячейку, представляющую собой герметичную полость, заполненную воздухом (или другим газом) и соединенную с электретным или конденсаторным микрофоном. При облучении образец периодически с частотой модуляции излучения нагревается. За счет теплопередачи часть энергии передается через поверхность образца соприкасающемуся с ним газу. В замкнутом объеме периодический нагрев газа приводит к периодическому изменению его давления, регистрируемого микрофоном. Такой метод регистрации акустических колебаний является косвенным. К его достоинствам следует отнести: отсутствие ограничений на форму и структуру образцов (они могут быть в виде *порошка, бумаги, пасты, покрытия* в количествах до тысячных долей грамма); возможность анализа сильнопоглощающих образцов с коэффициентом поглощения до 10^6 $см^{-1}$.

В аналитической практике для исследования жидких образцов используют прямой метод регистрации ОА-сигналов. При этом миниатюрный датчик с рабочей торцевой поверхностью (например, пьезоэлектрический) размещают в боковой стенке ячейки.

Датчик располагают вне ячейки в случае работы с химическими агрессивными средами, при анализе особо чистых жидкостей или для уменьшения фона всех сигналов. Акустический эффект в этом случае обеспечивается полировкой соприкасающихся поверхностей, а также введением между ними акустического иммерсионного переходника (металлического индия, вакуумной смазки).

Методы прямой регистрации характеризуются бóльшей чувствительностью, меньшей инерционностью, не требуют герметизации ячейки. При использовании жидких образцов для анализа достаточно несколько микролитров.

В основе ОА-метода лежит линейная зависимость ОА-сигнала от концентрации, что относится и к оптически непрозрачным

образцам [262]. Чувствительность метода зависит от интенсивности источника излучения, типа газа, геометрических размеров и материала ячейки, технических характеристик систем усиления и детектирования. ОА-методы отличаются достаточно высокой воспроизводимостью. По селективности ОА-метод не уступает методам абсорбционной спектрометрии [262]. ОА-методом можно анализировать образцы в широком температурном интервале от 5 до 1050 К [262], что открывает возможности повышения чувствительности (приблизительно на три порядка) анализа газовых проб путем их предварительного сжижения.

ОА-спектрометры состоят из пяти основных частей: источника излучения, модулятора, монохроматора, ОА-ячейки и системы регистрации. При этом используют некогерентные источники излучения: для УФ-, видимого и ближнего ИК-диапазонов — ксеноновые лампы мощностью 250—200 Вт (применяют в коммерческих приборах), для видимой и ближней ИК-областей спектра — вольфрамовые и вольфрамогалогенные лампы, для ИК-диапазона — глобары и лазеры. Излучение моделируют хорошо сбалансированными дисковыми модуляторами, для достижения высоких частот модуляции используют электронную модуляцию ламповых источников излучения, электрооптическую модуляцию лазеров непрерывного действия или импульсные лазеры с высокой частотой повторения импульсов.

Для монохроматизации излучения применяют стандартные светосильные решеточные монохроматоры, призменные монохроматоры, интерференционные светофильтры.

В США фирмы «Corning Medical and Scientific/Gilford Corning Europe», «EDT Research» (United Kingdom) выпускают ОА-спектрометры, имеющие близкие характеристики, с косвенной регистрацией сигналов для работы в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра [262]. Однако большинство исследований выполнено на оригинальных спектрометрах, собранных на базе элементов, выпускаемых промышленностью [263].

Применение лазеров дало новый мощный толчок к развитию ОА-метода. Одной из наиболее важных областей применения ОА-метода лазерной спектроскопии является анализ следовых количеств атомов и молекул. Наиболее эффективным этот метод оказывается при детектировании примесей в газовых средах, в том числе в воздухе. Разработаны промышленные и опытные образцы лазерных оптико-акустических спектрометров и газоанализаторов, которые успешно используют для контроля загрязнений воздуха, технологических процессов [224, 263]. Это наиболее рациональный путь создания газоанализаторов, работающих в ИК-области спектра. В методе сочетаются высокая селективность, малый объем газовой кюветы (несколько кубических сантиметров) и очень высокая чувствительность. Большинство загрязнителей воздуха, включая NO, NO_2, CO, SO_2, NH_3, C_2H_4

и другие, могут быть обнаружены с помощью ОА-метода в концентрациях, близких к фоновому содержанию этих примесей в атмосфере на уровне 10 ppb — 1 ppm. Это открывает возможность проведения с помощью лазерных ОА-газоанализаторов фонового локального мониторинга приоритетных загрязнителей атмосферы.

Этот метод позволяет детектировать и ряд молекул (O_2, N_2, H_2), не имеющих полос поглощения в ИК-области спектра, что обеспечивает потенциальную возможность селективного анализа многокомпонентных смесей. ИК-область спектра в диапазоне 2—20 мкм представляет наибольший интерес и для контроля воздуха рабочей зоны, так как практически все газообразные вредные вещества имеют в этой области колебательно-вращательные переходы. Наиболее удобными для анализа являются «окна прозрачности» атмосферы в интервалах 1,9—2,5, 3,4—4,2, 4,5—5,2 и 8—13 мкм, свободных от фонового поглощения CO_2, H_2O и других составляющих атмосферы.

Для контроля воздуха рабочей зоны широкое распространение получили недисперсионные ОА-газоанализаторы [223, 224, 264].

Газоанализатор инфракрасного поглощения ГИП10МБ-3А (в обыкновенном исполнении) автоматический, непрерывного действия, регистрирующий, показывающий, стационарный, предназначен для контроля содержания оксида углерода в концентрациях 0—0,005% (об.) [223].

Для определения вредных веществ в воздухе рабочей зоны и выбросах выпускают газоанализаторы ГИАМ-1 и ГИАМ-10 [264]. Газоанализатор ГИАМ-1, предназначенный для определения оксида углерода в атмосфере, широко используют в автоматизированных национальных комплексах охраны среды (АНКОС) в Одессе, Ленинграде, Кемерово. ГИАМ-10 предназначен для контроля диоксида серы, оксида азота и оксида углерода в промышленных выбросах системы Минудобрений и Минэнерго [265].

Создаются перспективные модели ГИАМ-14 и ГИАМ-15, соответствующие лучшим зарубежным образцам, отличающиеся от существующих значительно меньшими габаритами, массой, потребляемой мощностью. Для анализа технологических газовых смесей разработаны оптико-акустические газоанализаторы «Кедр», «ГОА», «ГАК-1» [223, 264].

Высокая чувствительность атомного и молекулярного анализа с применением лазерных спектрометров делает перспективным их применение в химической промышленности как в виде самостоятельных приборов, так и в составе универсальной системы химического анализа (УСХА) [265].

С помощью лазерного спектрометра возможно выполнение разнообразных видов анализа воздуха рабочей зоны: флуорес-

центного, ионизационного, колебательного абсорбционного, оптико-акустического и фотоакустического [266].

Высокая селективность ОА-метода достигается следующими способами: измерением ОА-спектра в широкой области и по заранее известным ОА-спектрам поглощения отдельных молекулярных компонентов; предварительным разделением смеси, например методом хроматографии, с последующим детектированием отдельных компонентов.

В системе УСХА ОА-детектор выполняет функции селективного хроматографического датчика, в котором идентификация отдельных соединений осуществляется по двум признакам: по времени выхода из колонки, как и в обычных детекторах для газовой хроматографии; дополнительно по ОА-спектрам поглощения. Весьма перспективно использование лазерных ОА-детекторов в жидкостной хроматографии и в комбинации с капиллярной хроматографией.

С помощью ОА-метода перспективно детектирование следовых количеств примесей в различных жидкостях. Метод жидкостной ОА-спектроскопии может быть использован для анализа примесей в газовых средах, для чего необходимо предварительное переведение анализируемого газа в жидкую фазу, например, путем его конденсации или сжижения при криогенных температурах [263]. По сравнению с анализом в газовой фазе основным преимуществом криогенной ОА-спектроскопии является более высокая концентрационная чувствительность (от одного до двух порядков) при лучшей селективности. Последнее связано с сужением колебательного спектра молекул.

Высокая чувствительность ОА-метода к поверхностному поглощению делает перспективным его применение для качественного и количественного анализа в тонкослойной хроматографии, так как позволяет определять предварительно разделенные вещества непосредственно на хроматографической пластинке [263]. С помощью ОА-метода возможно прямое (в отличие от существующих косвенных, дающих большую погрешность) измерение поглощения излучения аэрозолями путем регистрации ОА-сигналов, возникающих при передаче тепла среде от находящихся в ней нагретых излучением аэрозолей. Метод позволяет измерять поглощение аэрозолями как в газах, так и в жидкостях и дает возможность измерять слабое поглощение при малых концентрациях аэрозолей в естественных условиях и пренебрежимо малом влиянии рассеянного излучения.

Особенностью другой методики измерения является предварительное концентрирование пылей и аэрозолей на фильтрах с последующим размещением частиц на поверхности слабопоглощающей пластины и исследованием их с помощью ОА-метода с непрямой регистрацией. При этом возможно повышение чувствительности анализа за счет накопления частиц и исключения

эффектов, связанных с осаждением частиц на стенках ячейки при их анализе в газовой фазе. Подобным образом определяли содержание атмосферной пыли, кварцевой пыли, сажи, асбеста [263].

5.8. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Вольтамперометрия — электрохимический метод анализа, в основу которого положена зависимость между характером поляризации рабочего электрода и составом раствора, в котором он находится [267—269]. Зависимость представляют в виде кривой — полярограммы в координатах, соответствующих основным переменным, характеризующим ход этого процесса.

Приборы для вольтамперометрии называют полярографами от первоначального названия метода — полярография. Этот термин постоянно подвергался критике как понятие, не передающее его сущность, в результате чего термин «полярография» оставлен для частного случая — метода анализа с ртутным капающим электродом.

Полярографированию поддаются практически все катионы металлов, многие анионы, неорганические и органические вещества, способные к электрохимическому окислению или восстановлению. Чувствительность метода велика, что позволяет определять миллионные доли граммов вещества в 1 $см^3$ исследуемого раствора [270]. В частности, метод используют для определения органических и неорганических веществ в воздухе, находящихся в различных агрегатных состояниях. После отбора пробы воздуха вещества переводят в раствор, требуемый по методике, с целью его последующего анализа на приборе. В качестве фона — основного электролита для переноса электрического тока через электролизер (ячейку) — применяют соли и основания одновалентных металлов, кислоты и др. Для определения щелочных металлов, обладающих отрицательным потенциалом восстановления, применяют гидроксид тетраметиламмония или его галоидные соли, для определения органических веществ рекомендуют применять соли лития, тетраметиламмония и различные буферные растворы.

К органическим соединениям, восстанавливающимся на ртутном капающем электроде при определенных условиях, относят: соединения, содержащие двойные углерод-углеродные связи, сопряженные с другими двойными связями, ароматическими кольцами или ненасыщенными группами; альдегиды, хиноны, кетоны; нитро-, нитрозо-, аминооксиды и азогруппы; некоторые галогены; пероксиды и эпоксиды; дисульфиды; фенилгидроксиламмониевые, диазониевые и четвертичные аммониевые группы.

Простые углеводороды, спирты, гликоли и некоторые другие органические соединения не восстанавливаются на ртутном капающем электроде, но некоторые соединения можно количественно перевести в полярографически восстанавливающиеся вещества

(например, ароматические углеводороды перевести в нитросоединения и определить концентрацию последних полярографически).

К соединениям, окисляющимся на ртутном капающем электроде, относят гидрохинон, ендиолы, вещества, деполяризующие ртуть путем образования малодиссоциированных или нерастворимых соединений, подобно веществам с SH-группой.

Методы вольтамперометрии классифицируют [269]: по типу рабочего электрода (ртутный капающий электрод, стационарные ртутные электроды, электроды из серебра, золота, платины, графита); по способу регистрации полярограммы (с помощью самописцев, с помощью осциллографической трубки с длительным послесвечением); по виду поляризующего напряжения ;(классический режим с ртутным капающим электродом; переменнотоковая полярография с синусоидальной, прямоугольной и трапецеидальной формами переменного напряжения; импульсная полярография; осциллографическая полярография; переменнотоковая осциллографическая полярография, разностная полярография и др.

Большое значение для аналитической практики имеет накопительная полярография, реализуемая с помощью стационарных электродов различных типов или с помощью медленно капающих ртутных электродов с периодом капания 20—60 с и более в сочетании с большинством полярографических методов. Это амальгамная полярография, применяемая для деполяризаторов, способных образовывать амальгаму, и катодная полярография, применяемая для не образующих амальгамы элементов, которые накапливаются на поверхности электрода. При этом следует отметить, что из-за недостаточной воспроизводимости результатов на стационарных твердых электродах они пока не нашли широкого внедрения.

Вольтамперометрия дает возможность устанавливать качественный и количественный состав пробы, определять вещества (ионы), присутствующие в растворе, без предварительного их разделения, осуществлять практически неограниченное число повторных определений при использовании одной и той же пробы.

В общем случае вольтамперометрическая установка включает ячейку, задающее устройство, измеритель и регистратор аналитического сигнала. Весь арсенал созданных для вольтамперометрии приборов в зависимости от их назначения разделяют на переносные и стационарные [271]. Последние разделяют на лабораторные и промышленные. Лабораторные приборы обладают большой универсальностью, способны решать разнообразные задачи. Это приборы как для рутинного анализа, так и многофункциональные универсальные для научных исследований.

Некоторые зарубежные фирмы выпускают прецизионные, многофункциональные и недорогие приборы, достаточно компактные и удобные для проведения анализа [271].

Таблица 5.21. Полярографы, используемые при контроле воздуха [271]

Марка полярографа, страна-изготовитель	Краткая техническая характеристика
ПУ-1, СССР	Режим работы — постояннотоковая, дифференциальная импульсная, переменнотоковая с прямоугольной и синусоидальной формами напряжения с фазовой селекцией вольтамперометрии. Все режимы сочетаются с инверсионной вольтамперометрией, быстрой разверткой напряжения и стробированием. В комплект входят ртутный капающий электрод с естественным и принудительным капанием, статический ртутный электрод, по типу «винта» Кемули с полиэтиленовым капилляром
ПУ-2, СССР	Режим работы — постояннотоковая, переменнотоковая с прямоугольной и синусоидальной формами напряжения с фазовой селекцией, нормальная и дифференциальная импульсная вольтамперометрия. Все режимы сочетаются с инверсионной вольтамперометрией, быстрой разверткой напряжения и стробированием. В комплект входит ртутный капающий электрод с естественным и принудительным капанием, статический ртутный электрод. Имеет выход на ЭВМ «Искра 226», модель 06. Снабжен программой для разностного режима, расчета и обработки аналитического сигнала
ПЛС-1, СССР	Режим работы — постояннотоковая, переменнотоковая с прямоугольной формой напряжения и дифференциальная импульсная вольтамперометрия. Все режимы сочетаются с инверсионной вольтамперометрией, быстрой разверткой напряжения и стробированием. В комплект входит ртутный капающий электрод с естественным и принудительным капанием и статический ртутный электрод
ДН-7, «Раделкис», Венгрия	Режим работы — постояннотоковая и дифференциальная импульсная вольтамперометрия, импульсный режим с анодной — катодной разверткой напряжения, имеет режим стробирования
РА-4, лабораторные приборы, ЧСФР	Режим работы — постояннотоковая, дифференциальная и нормальная импульсная вольтамперометрия. Дифференциальная импульсная вольтамперометрия сочетается с быстрой разверткой напряжения. Имеется режим с автоматической регистрацией по программе

Сведения о некоторых полярографах, используемых в отечественном практическом анализе и исследованиях, представлены в табл. 5.21. Наиболее широкое применение в аналитической практике находит отечественный полярограф универсальный ПУ-1, предназначенный для качественного и количественного анализа растворов, а также для электрохимических исследований. В приборе предусмотрены непрерывная и «Таст»-регистрация, он может работать с тремя видами рабочих электродов. Применение медленно капающего ртутного электрода и наличие системы синхронизации в полярографе позволяет снимать полярограммы на каждой ртутной капле (подобно осциллографической полярографии). Использование стационарного ртутного электрода позволяет вести анализ с предэлектролизом (накоплением) при переме-

шивании и без перемешивания раствора. Полярограф обеспечивает работу как в двух-, так и в трехэлектродном режимах электролитической ячейки. Запись полярограмм осуществляется на лабораторном компенсационном двухкоординатном приборе типа ЛКД4, входящем в комплект полярографа. Имеющийся в полярографе встроенный индикатор напряжений с цифровым отсчетом позволяет проверять напряжение и обеспечивает непрерывный контроль текущего значения поляризующего напряжения в процессе снятия полярограмм.

Представляет интерес последняя отечественная разработка — полярограф лабораторный специализированный типа ПЛС-1, предназначенный для качественного и количественного анализа электрохимически активных веществ в растворах. Встроенный цифровой индикатор обеспечивает непрерывный контроль одного из входных или выходных параметров. Полярограммы регистрируются автоматическим самопишущим потенциометром типа КСП4 или одно- или двухкоординатным самопишущим прибором. Продолжительность непрерывной работы 8 ч, время установления рабочего режима 30 мин. Чувствительность полярографа при постояннотоковой полярографии — 80 мВ/мкА, при переменнотоковой — 8 мВ/ткА. Масса блоков и приборов, входящих в комплект, 60 кг. Средний срок службы полярографа не менее 8 лет [271].

При количественном определении веществ применяют методы стандартов, градуировочного графика и добавок.

Для обеспечения прямо пропорциональной зависимости между нормальным предельным диффузионным током и концентрацией определяемого вещества, а также правильного соотношения между высотами волн (или пиков) всех растворов, содержащих определяемое вещество в различных концентрациях, полярограммы снимают при неизменной температуре, с одним и тем же капилляром и при неизменном положении емкости, заполненной ртутью. При количественном определении необходимо [272]: создавать фон, обеспечивающий высокую электропроводность исследуемого раствора; создавать определенное значение pH среды путем введения буферных смесей; удалять кислород путем пропускания через полярографируемый раствор инертного газа; устранять полярографические максимумы, искажающие форму полярографической волны, введением поверхностно-активных веществ (желатина, метилцеллюлоза и др.); использовать комплексообразователи для увеличения разницы в потенциалах полуволн определяемых ионов; определять мешающие примеси, если они имеют более положительный потенциал полуволны, чем у определяемого вещества.

5.9. ИОНОМЕТРИЯ

Ионометрия играет важную роль в решении задач аналитической химии, в том числе таких актуальных, как анализ объектов окружающей среды. Этот простой и надежный метод продолжает интенсивно развиваться, а область его применения все больше расширяется [273—283]. В последние 20 лет наблюдается постоянный рост числа аналитических методов, основанных на применении ионоселективных электродов (ИСЭ). Объясняется это следующим. Аналитические методы, базирующиеся на использовании ИСЭ, позволяют проводить непосредственное определение и катионов, и анионов. К числу наиболее распространенных ионов, определяемых при помощи ИСЭ, относятся ионы натрия, кальция, калия, фторид-, хлорид-, нитрит- и сульфид-ионы. ИСЭ позволяют также определять концентрации растворенных газов, например аммиака, оксидов азота и диоксида углерода. Круг определяемых ионов может быть значительно расширен, если использовать косвенные методы: например, алюминий, марганец, никель и сульфат можно определять титриметрически.

Ионометрия отличается от других физико-химических методов прежде всего простотой методик, а необходимые измерительные приборы относятся к числу наиболее дешевых. ИСЭ изготовляют серийно, они просты в эксплуатации, не требуется специальных условий для их хранения. Подготовка к определению и собственно определение занимают сравнительно мало времени.

Ионометрические измерения благодаря имеющимся портативным вариантам ИСЭ и специальным иономерам можно проводить не только в лаборатории, но и непосредственно в цехе, на заводской площадке.

Электроды характеризуются хорошей чувствительностью, часто их применяют для определения низких концентраций (1 нг/мл) [276]. Прямое определение можно проводить в любом объеме анализируемой жидкости, а сама жидкость может быть окрашенной, вязкой, непрозрачной и содержать взвешенные частицы. Соединения или ионы, мешающие определению данным ИСЭ, можно маскировать или удалить.

Ионоселективные электроды — это электрохимические элементы, потенциал которых меняется пропорционально логарифму определяемого иона в растворе. Различают четыре типа ионоселективных электродов [276].

1. Электроды с гомогенной мембраной — электроды с мембраной*, изготовленной из гомогенного порошкообразного или кристаллического материала.

---

* Мембрана — тонкая проницаемая пленка из соответствующего материала, которая отделяет внутреннюю часть электрода, разделяя внутренний и исследуемый растворы. Мембраны бывают жидкие, газопроницаемые, твердые. Через мембрану осуществляется селективный перенос химических соединений между этими растворами.

2. Электроды с гетерогенной мембраной — электроды, в которых электродно-активное вещество распределено в инертной матрице, например силиконовой резине. Поскольку добиться равномерного распределения активного вещества в инертной матрице довольно сложно, показания этих электродов не отличаются надежностью, что является причиной их довольно ограниченного применения.

3. Электроды с жидкой мембраной — электроды, в которых мембрана представляет собой раствор ионных или нейтральных соединений в органическом растворителе. Носитель может быть пористым (фильтры, пористое стекло) или непористым (стекло, инертный полимер — поливинилхлорид). Находящийся в мембране жидкий ионообменник обеспечивает отклик электрода на определяемый ион.

4. Стеклянные электроды, селективность которых по отношению к тем или иным ионам определяется химическим составом стекла. К стеклянным электродам относят водородные электроды, селективные по отношению к однозарядным ионам.

Срок службы электродов определяется отрезком времени, в течение которого электродная функция остается постоянной и сокращается из-за механических повреждений или химического воздействия на электродноактивное вещество (отравление мембраны). Электроды с жидкими мембранами выходят из строя из-за вымывания из мембраны электродноактивного соединения в процессе ее использования.

Электрическая схема состоит из индикаторного электрода (ИСЭ), электрода сравнения, прибора для измерения э.д.с. анализируемого раствора. Индикаторный электрод (ИСЭ) — устройство, дающее электрический сигнал на присутствие в растворе ионов определенного типа. Электрод сравнения составляет вместе с ИСЭ электродную пару, его потенциал постоянен и не зависит от состава исследуемого раствора. О концентрации определяемого вещества в растворе судят по значению потенциала ИСЭ относительно электрода сравнения. С изменением концентрации частицы, принимающей участие в реакции на поверхности индикаторного электрода, меняется э.д.с. цепи. Существует несколько типов электродов сравнения: каломельные, керамические, хлорсеребряные, электроды сравнения на шлифах, электроды сравнения с одним или с двумя солевыми мостиками, электроды с диском из асбестового волокна или спеченного пористого стекла.

Для определения с помощью ИСЭ используют различные методы.

Метод калибровочного графика — измеряют э.д.с. в стандартных растворах с известными концентрациями определяемого вещества. На полулогарифмической диаграммной бумаге строят зависимости измеренного напряжения от концентрации. Титриметрические методы позволяют увеличить число частиц, определяе-

мых с помощью данного электрода, и улучшить воспроизводимость результатов определения. Различают три способа титрования с помощью ИСЭ: S-, T- и R-титрования.

При S-титровании применяются ИСЭ, чувствительный к определяемому веществу. Титрантом служит раствор соединения, образующего с определяемым веществом малорастворимый или устойчивый комплекс. По мере приближения к точке эквивалентности концентрация свободных частиц уменьшается, соответственно меняется э.д.с., которая резко изменяется вблизи точки эквивалентности.

При T-титровании с помощью ИСЭ контролируют концентрацию титранта. До достижения точки эквивалентности э.д.с. меняется незначительно, так как титрант расходуется на связывание определяемого вещества. Наличие избытка титранта приводит к увеличению э.д.с.

Метод R-титрования основан на использовании индикатора, к которому чувствителен ИСЭ.

Методы добавок используют для снижения погрешности определения (связанной с изменением температуры, со сложным составом раствора, с эффектом комплексообразования) и для определения концентрации нескольких веществ, для которых нельзя подобрать чувствительного электрода. Используют способы: стандартных добавок, добавок анализируемого раствора к стандартному, уменьшения концентрации анализируемого раствора путем введения стандартной добавки, уменьшения концентрации анализируемого раствора путем его добавления к стандартному раствору.

Метод Грана заключается в нанесении на диаграммную (полулогарифмическую) бумагу Грана экспериментальных результатов, полученных с помощью титриметрических методов и методов добавок, и построении графика. Полученные результаты представлены в виде линейной функции. Поскольку прямую линию можно провести через сравнительно малое число экспериментальных точек, то для ее построения выбирают точки, находящиеся достаточно далеко от точки эквивалентности. Это позволяет избежать ошибок, связанных с образованием не очень устойчивых комплексов, достаточно хорошо растворимых осадков и т.п.

На правильность определения концентраций с помощью ИСЭ влияют потенциал электрода сравнения, температура, ионная сила, pH, мешающие примеси.

Электрод сравнения включают в измерительную цепь с целью измерения изменений потенциала ИСЭ относительно электрода сравнения. При этом особенно важно правильно выбрать внутренний стандартный раствор: ионная сила внутреннего раствора должна быть значительно больше, чем ионная сила стандартных и анализируемых растворов; скорости диффузии положительных и отрицательных ионов и внутреннего раствора в анализируемом

должны быть по возможности одинаковыми; ионы, входящие в состав внутреннего раствора, не должны взаимодействовать с компонентами анализируемого раствора; в состав внутренних растворов не должны входить как определяемый ион, так и ион, влияющий на отклик ИСЭ.

Определения с помощью ИСЭ должны проводиться при постоянной температуре.

Для устранения отклонения от прямолинейной зависимости в области высоких концентраций необходимо поддерживать одинаковую ионную силу в анализируемых и стандартных растворах. С этой целью в растворы добавляют избыток инертной соли.

Для устранения взаимодействия ионов H^+ или OH^- с определяемыми частицами и возможности возникновения при наличии H^+ или OH^- дополнительного электродного потенциала используют различные приемы: для устранения влияния OH^- снижают pH до 8,0, добавляя кислоту; переводят ионы и газы в формы, удобные для определения, подкисляя и добавляя буфер; для устранения влияния ионов водорода повышают pH раствора до 8,5; мешающее влияние других ионов устраняют переведением их в осадок.

Если определяемый ион взаимодействует с другими содержащимися в растворе ионами или адсорбируется на поверхности твердой фазы, проводят разрушение этих соединений. Демаскировку определяемых ионов можно осуществить путем прибавления реагента, преимущественно взаимодействующего со связывающим их ионом.

Разработано примерно 30 ИСЭ для определения в основном неорганических ионов, и лишь в редких случаях органических [274]. Отечественная промышленность выпускает ионоселективные мембранные электроды для определения следующих ионов: H^+, K^+, Na^+, Ag^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}, I^-, Br^-, Cl^-, F^-, CN^-, S^{2-}, NO_3^-, SCN^-, BF_4^-, ClO_4^-. Производятся также электроды для определения окислительно-восстановительного потенциала растворов [264, 279].

Для измерения и контроля э.д.с. pH-ионоселективного электрода и преобразования полученных значений в единицы концентрации или активности используют потенциометрические приборы и иономеры.

Сведения об отечественных иономерах представлены в табл. 5.22.

Разработаны и метрологически аттестованы методики ионометрического определения на уровне ПДК и ПДВ фтороводорода тетрафторида кремния с помощью аммонийного электрода, диоксида серы с помощью хлоридселективного электрода в воздухе рабочей зоны и в газовых выбросах производства минеральных удобрений, кормовых фосфатов и серной кислоты [283].

Для отбора проб разработаны пробоотборники несложной кон-

Таблица 5.22. Отечественные иономеры [264]

Наименование	Назначение	Краткая техническая характеристика
Иономер переносной типа И-102	Для определения активности одно- и двухвалентных ионов в водных растворах (H^+, Na^+, K^+, Ag^+,I^-, Cl^-, CN^-, Br^-, S^-), а также для измерения окислительно-восстановительного потенциала	В комплект входят иономер, набор ИСЭ и принадлежностей. Масса 2,8 кг, питание — от сети переменного тока напряжением 220 В, от батареи типа «Рубин». Условия эксплуатации: температура воздуха 0—50°С, относительная влажность 95%
Иономер лабораторный типа И-115	Для определения активности одно- и двухвалентных анионов и катионов: pH, pK, pCa, pBr, pMg, pNO_3, pNH_4 и др., а также окислительно-восстановительных потенциалов в водных растворах	Настольный прибор, состоящий из измерительного преобразователя, штатива с электродной системой, комплекта принадлежностей, комплекта ИСЭ. Масса преобразователя 8 кг, штатива—1,1 кг. Питание от сети переменного тока напряжением 220 В. Условия эксплуатации: температура воздуха 10—35°С, относительная влажность до 80%
Иономер универсальный типа ЭВ-74	Для определения активности одно- и двухвалентных ионов и катионов, для измерения окислительно-восстановительного потенциала в водных растворах	Настольный многопредельный прибор, состоящий из преобразователя, штатива и комплекта принадлежностей. Масса 15 кг, питание от сети переменного тока напряжением 220 В. Условия эксплуатации: температура воздуха 0—35°С, относительная влажность до 80%
Иономеры лабораторные типов И-130, И-135, И-120.1	Для измерения активности ионов водорода, одно- и двухвалентных анионов и катионов и окислительно-восстановительных потенциалов в водных растворах. Иономеры типов И-135 и И-120.1 могут использоваться также в качестве высокоомного милливольтметра	В комплект прибора входят: преобразователь, штатив, магнитная мешалка. Масса И-130 — 27 кг, И-135 — 20 кг, И-120.1 — 11 кг. Питание от сети переменного тока напряжением 220 В. Условия эксплуатации: температура воздуха 10—30°С, относительная влажность 30—80%

фигурации, используют концентрирование в поглотительные сосуды с растворами, на фильтры, пленочные сорбенты. Так, для определения фторид-ионов пробы отбирают в раствор гидроксида натрия, на фильтр, пропитанный раствором основания, или на пленочный сорбент (фторопластовая кромка, пропитанная раствором щелочи) [276, 279, 281]. Отбор проб для определения оксидов азота осуществляют путем их концентрирования на фильтр из стекловолокна, обработанный деионизированной водой [276].

При определении аммиака его поглощают из воздуха на лавсановую тканевую мембрану, пропитанную раствором щавелевой кислоты в этиленгликоле [282].

Методики ионометрического измерения концентраций фтороводорода и аммиака утверждены Минздравом СССР в качестве методических указаний [280, 282].

Глава 6

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОНТРОЛЯ ВОЗДУХА

Огромная доля проблем в области защиты человека и окружающей среды от воздействия вредных веществ выпадает на анализ состояния воздуха [284]. Около десяти миллионов анализов воздуха ежегодно выполняют специалисты государственного и ведомственного санитарного надзора. Только высокая и гарантированная точность результатов этих измерений может обеспечить правильность принимаемых решений. Например, изменение хода технологического процесса меняет состав промышленных выбросов, что способствует предотвращению загрязнений окружающей среды. Недостаточно и неправильно оцененная точность измерений содержания вредных веществ в воздухе может привести к необходимости повторного контроля, а в конечном итоге к большим экономическим и невосполнимым социальным потерям.

Устранение источников погрешностей количественного анализа воздуха представляет важнейшую задачу разработчиков и пользователей любой аналитической методики. Однако многочисленность взаимосвязанных факторов, обусловленных сложностью смесей и сложностью их химического анализа, приводит к наличию существенных трудноисключимых погрешностей.

Расчет погрешности измерений концентраций вредных веществ в воздухе проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 8.207—76, ГОСТ 8.010—72, ГОСТ 12.1.016—79, изменение №1 ГОСТ 12.1.016—79 [285—288].

Погрешность измерения концентраций вредного вещества в воздухе складывается из суммы неисключенной систематической

(не устраненной из результата измерения) и случайной погрешностей.

Систематическая погрешность обусловливается погрешностями: приготовления растворов (или смесей с воздухом), прибора, построения градуировочного графика, отбора проб, измерения концентрации вредного вещества.

Источниками погрешности приготовления растворов являются погрешности чистоты реактивов, погрешности взвешивания, измерения объемов растворов. Погрешность чистоты реактивов определяется квалификацией реактивов, показателем качества и содержанием основного вещества в составе реактива. Например, тиокарбамид (по ГОСТ 6344—73) содержит: квалификации ч основного вещества 97%, чда — основного вещества 98%, хч — основного вещества 99%. Исходя из этого Θ_1 для тиокарбамида квалификации ч принимаем 3%, чда — 2%, хч — 1%.

Погрешность взвешивания Θ_2 определяется погрешностью аналитических весов. Например, при взвешивании навески 0,050 г на весах типа ВЛА-200 по ГОСТ 13076—69 с погрешностью, равной 0,0001 г (цена деления весов согласно выпускаемому аттестату) значение Θ_2 составит:

$$\Theta_2 = 0{,}0001 \cdot 100/0{,}05.$$

При этом значение погрешности взвешивания умножают на число взвешиваний, если взвешивание проводили несколько раз.

Погрешность измерения объемов растворов определяется погрешностью химической посуды: применяемых колб, пипеток, цилиндров и др. Например, погрешность измерения объема раствора в мерной колбе Θ_3 вместимостью 25 мл (2-го класса) с погрешностью $\pm 0{,}06$ мл согласно ГОСТ 1770—74 составит:

$$\Theta_3 = 0{,}06 \cdot 100/25.$$

Если измерение объема раствора проводили пипеткой вместимостью 2 мл (2-го класса), погрешность которой равна половине цены деления $\pm 0{,}010$ мл, то погрешность измерения объема раствора 1,5 мл составит:

$$\Theta_4 = 0{,}010 \cdot 100/1{,}5.$$

Таким образом, погрешность приготовления растворов рассчитывают по формуле:

$$\theta_{пр} = \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2 + \theta_4^2}$$

Если для измерения концентраций используют не растворы, а смеси с воздухом, то погрешность приготовления градуировочных смесей вредных веществ с воздухом обусловливается погрешностью дозирующего устройства или динамической установки, определяемой расчетным методом или в сравнении с другим методом,

погрешность которого известна. При расчетах используют значение максимальной погрешности приготовления смесей.

Погрешность прибора $\Theta_п$ определяют его классом в соответствии с научно-технической документацией на прибор. Погрешность газового хроматографа определяют по экспериментальным данным с применением градуировочных растворов или градуировочных смесей вредных веществ с воздухом.

Погрешность построения градуировочного графика $\Theta_г$ рассчитывают, исходя из экспериментальных данных по всему интервалу концентраций в 5—10 точках, проводя по 6 измерений в каждой точке. Например, для концентрации вредного вещества в одном из градуировочных растворов C_i=5 мкг/мл, экспериментальные данные заносят в приведенную ниже таблицу:

Номер измерения n	Аналитический сигнал I_i	$\Delta I = I_i - \bar{I}$	$\Delta C_{макс}$, соответствующая $\Delta I_{макс}$	$\frac{\Delta C_{макс} \cdot 100}{C_i}$, %
1	0,242	0,002		
2	0,244	0,000		
3	0,246	0,002		
4	0,247	0,003	0,2	$\frac{0{,}2 \cdot 100}{5{,}0} = 4$
5	0,242	0,002		
6	0,244	0,000		
	$\bar{I}$=0,244	$\Delta I_{макс}$=0,003		

Из погрешностей всего интервала концентраций выбирают максимальное значение, которое принимают за погрешность градуировочного графика. Грубые погрешности измерений исключают в соответствии с ГОСТ 11.002—73.

Источниками систематической погрешности этапа отбора проб являются: погрешность измерения объема воздуха, температуры, давления, погрешности проскока и уноса вещества, погрешность влияния сопутствующих веществ, погрешность хранения отобранных проб.

Погрешность измерения объема отобранного для анализа воздуха Θ_v определяется погрешностью аспирационного устройства в соответствии с документацией*.

Погрешность измерения температуры Θ_t рассчитывают, исходя из погрешности (класса) термометра или определяют как половину цены деления термометра. Например, при погрешности термометра $\pm$0,5°С и температуре 20°С

$$\Theta_t = 0{,}5 \cdot 100/(273+t) = 0{,}5 \cdot 100/293.$$

* В случае применения устройства, погрешность которого неизвестна, погрешность измерения расхода определяется погрешностью средства измерения, при помощи которого проводили градуировку аспирационного устройства, например счетчика газового барабанного ГСБ-400.

Погрешность измерения атмосферного давления Θ_P рассчитывают, исходя из погрешности (класса) барометра или определяют как половину цены деления барометра. Например, при погрешности барометра $\pm 0{,}065$ кПа и давлении 101,3 кПа

$$\Theta_P = 0{,}065 \cdot 100/101{,}3.$$

Погрешность уноса, проскока вещества $\Theta_{ун}$ из поглотительных сосудов, с фильтров и из других устройств определяют экспериментально при соответствующих объемных расходах путем применения дополнительных пробоотборных устройств. Максимальные из найденных в дополнительных устройствах значения концентраций принимают за погрешность уноса $\Theta_{ун}$.

Например, при применении для отбора проб воздуха одного устройства (концентрация измеряемого вредного вещества в котором составляет C_1) и двух последовательно соединенных устройств (соответственно концентрации в которых составляют C_2 и C_3) погрешность $\Theta_{ун}$ из первого устройства составит

$$\Theta_{ун} = (C_2 + C_3) \cdot 100/(C_1 + C_2 + C_3).$$

Погрешность измерения концентраций за счет длительности хранения (вследствие разложения химического вещества, его реакций, сорбции вещества стенками сосудов, шприцев, негерметичности емкостей и др.) отобранной пробы воздуха $\Theta_{хр}$ (в пределах времени, указанного в методике) определяют как разность между концентрацией C_0 при продолжительности хранения $t=0$ и концентрацией C_t^*, найденной при t, допустимым по методике:

$$\Theta_{хр} = (C_0 - C_t) \cdot 100/C_0.$$

Погрешность измерения концентраций за счет влияния сопутствующих веществ $\Theta_{сп}^{**}$ определяют как разность между концентрацией, найденной без сопутствующих веществ C_0^*, и концентрацией $C_{сп}$ в их присутствии

$$\Theta_{сп} = (C_0 - C_{сп}) \cdot 100/C_0.$$

Таким образом, погрешность этапа отбора проб воздуха рассчитывают по формуле:

$$\Theta_{отб} = \sqrt{\Theta_V + \Theta_t^2 + \Theta_P^2 + \Theta_{ун}^2 + \Theta_{хр}^2 + \Theta_{сп}^2}$$

Источником систематической погрешности после этапа отбора проб является этап измерения концентраций $\Theta_{изм}$. Для отобран-

---

* При $C_t > C_0$ (или $C_{сп} > C_0$) для расчета берут абсолютное значение.

** $\Theta_{сп}$ вводят в формулу расчета $\Theta_{отб}$ при условии, когда значение погрешности измерения концентраций вредного вещества с учетом $\Theta_{сп}$ не превышает $\pm 25\%$. В противном случае отмечают неизбирательность методики в присутствии сопутствующих веществ.

ных проб $\Theta_{изм}$ обусловливается: погрешностью измерения объема раствора отобранной пробы, доведения до метки в мерной посуде, измерения при помощи цилиндров и т.п. — Θ_5; погрешностью проведения предварительных операций по обработке отобранной пробы (фильтрование, кипячение, сжигание, растворение, экстрагирование и т.п.) — Θ_6; погрешностью измерения аналитических сигналов (оптическая плотность, высота волны, высота и площадь хроматографических пиков) — $\Theta_{сигн}$.

Расчет погрешности измерения объема Θ_5 аналогичен расчету Θ_3 или Θ_4.

Погрешность проведения предварительных операций по обработке пробы Θ_6 определяют аналогично $\Theta_{хр}$.

Погрешности измерения аналитических сигналов $\Theta_{сигн}$, например при измерении оптических плотностей растворов, рассчитывают с учетом среднего квадратического отклонения результата измерений одного и того же раствора в диапазоне градуировочного графика.

Таким образом, систематическую погрешность измерения концентрации $\Theta_{изм}$ рассчитывают по формуле:

$$\theta^*_{изм}=\sqrt{\theta_5^2+\theta_6^2+\theta_{сигн}^2}$$

Неисключенные остатки систематической погрешности измерений рассчитывают по формуле:

$$\theta_i=\sqrt{\theta_{пр}^2+\theta_п^2+\theta_г^2+\theta_{отб}^2+\theta_{изм}^2}$$

Границы (без учета знака) суммы неисключенных остатков систематических погрешностей измерений (Θ) рассчитывают с использованием всех ее составляющих по формуле:

$$\theta=K\sqrt{\Sigma\theta_i^2}$$

где K — коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью, равный 1,1 при доверительной вероятности 0,95.

Случайная погрешность измерения концентраций вредных веществ определяется на основании 5—10 наблюдений (параллельных измерений) при постоянной концентрации вредного ве-

---

* Для газохроматографических методик погрешность измерения $\Theta_{изм}$ отобранной пробы рассчитывают по формуле:

$$\theta_{изм}=\sqrt{\theta_{сигн}^2+\theta_{шпр}^2}$$

где $\Theta_{шпр}$ — погрешность измерения объема вводимой пробы воздуха за счет отклонения от номинальной вместимости стеклянного шприца или крана-дозатора, исходя из погрешностей (класса), указанных в паспорте.

щества в градуировочном растворе или в градуировочной смеси с воздухом.

Результаты измерений (*абсолютные значения*) заносят в таблицу, например

Номер наблюдения n	Концентрация вредного вещества C_i, мг/м³ или мг/м³	Среднее арифметическое $\bar{C}$	$\Delta C_i = C_i - \bar{C}$	$(\Delta C_i)^2$	S
1	11,15		0,41	0,1681	
2	10,80		0,06	0,0036	0,245
3	10,50	10,74	0,24	0,0576	
4	10,60		0,14	0,0196	
5	10,65		0,09	0,0081	
				$\Sigma_i^n (\Delta C_i)^2 = 0{,}2570$	

Среднее квадратическое отклонение группы результатов наблюдений S вычисляют по формуле:

$$S = \sqrt{\Sigma_i^n (\Delta C_i)^2/(n-1)} = \sqrt{0{,}2570/(5-1)} = \sqrt{0{,}06008} = 0{,}245$$

Находят относительное среднее квадратическое отклонение результата измерения

$$S_{\bar{C}} = S \cdot 100/(\sqrt{n}\bar{C}) = 0{,}245 \cdot 100/(\sqrt{5} \cdot 10{,}74) = 24{,}50/24{,}05 = 1{,}01\%$$

где n — число измерений, указанных в методике (не менее 5), которое определяют исходя из погрешности результатов измерения.

Значения S и $S_{\bar{C}}$ определяют не менее чем в 3—5 точках по всему интервалу концентраций и выбирают для расчета максимальные значения.

Доверительные границы (без учета знака) случайной погрешности результата измерения находят по формуле:

$$\varepsilon = tS_{\bar{C}},$$

где t — коэффициент Стьюдента, который в зависимости от доверительной вероятности P и числа результатов наблюдений находят по таблице справочного приложения ГОСТ 8.207—76.

В методике измерения концентраций вредных веществ в воздухе должны быть отражены требования к случайной составляющей погрешности измерения.

Суммарную погрешность Δ результата измерения концентраций вредных веществ рассчитывают на основании данных оценки систематической Θ и случайной $S_{\bar{C}}$ составляющих погрешности, определяя отношение $\Theta/S_{\bar{C}}$ согласно ГОСТ 8.207—76.

Если $\Theta/S_{\bar{C}} < 0{,}8$, то неисключенными систематическими погрешностями пренебрегают и принимают границу суммарной погрешности, равной случайной, т.е. $\Delta = S_{\bar{C}}$.

Если $\Theta/S_{\bar{C}}>8$, то пренебрегают случайными погрешностями и принимают границу суммарной погрешности, равной систематической, т.е. $\Delta=\Theta$.

Если $8>\Theta/S_{\bar{C}}>0{,}8$, то границу суммарной погрешности результата измерения (без учета знака) находят по формуле:

$$\Delta=KS_{\Sigma},$$

где K — коэффициент, зависящий от соотношения случайной и неисключенной систематической погрешности; S_{Σ} — оценка суммарного среднего квадратического отклонения результата измерения.

Значение S_{Σ} вычисляют по формуле:

$$S_{\Sigma}=\sqrt{\Sigma\ (\theta_i^2/3)+S_{\bar{C}}^2},$$

где $\Sigma[(\Theta_i)^2/3]=(\Theta_{пр}^2/3)+(\Theta_{п}^2/3)+(\Theta_{г}^2/3)+(\Theta_{отб}^2/3)+(\Theta_{изм}^2/3)$.

Коэффициент K вычисляют по формуле:

$$K=(\varepsilon+\theta)/\left[S_{\bar{C}}+\sqrt{\Sigma(\theta_i^2/3)}\right]$$

Суммарную погрешность Δ измерения концентраций вредных веществ в воздухе следует рассчитывать по всему интервалу концентраций не менее, чем в 3—5 точках.

Результаты измерения концентрации вредного вещества C в воздухе представляют в форме $C\pm\Delta,P$ (например, 2,5 мг/м^3±1,7% при доверительной вероятности 0,95).

Из числа результатов наблюдений $n\leqslant 15$ принадлежность их к нормальному распределению не проверяют.

В целях выявления метрологических характеристик методик проводят их аттестацию по ГОСТ 8.505—84 [289], для чего в метрологическую службу представляют: техническое задание на разработку методики; проект методики, соответствующий требованиям ГОСТ 12.1.016—79 и ГОСТ 8.504—84 [290]; материалы исследований по установлению показателя точности измерений или отчет о научно-исследовательской работе по разработке методики, отвечающей требованиям ГОСТ 7.32—81 [291]; свидетельства о поверке средств измерений; свидетельства о метрологической аттестации нестандартизованных средств измерений; свидетельства на стандартные образцы; документы на методики приготовления смесей веществ; паспорта и свидетельства на смеси, выпускаемые серийно; перечень средств измерений, подлежащих метрологической аттестации в процессе аттестации методики; программу аттестации.

По результатам метрологической аттестации составляют отчет, на основе которого оформляют свидетельство. Методика

и отчет о ее метрологической аттестации должны быть подписаны лицами, проводившими разработку (пересмотр, внедрение) и метрологическую аттестацию методики, утверждены организацией-разработчиком, согласованы с Министерством здравоохранения СССР и ведомственной метрологической службой, проводившей аттестацию методики. Метрологически аттестованные методики отраслевого применения подлежат учету в отраслевом реестре, ведение которого возложено на головную организацию метрологической службы.

Многообразие организаций, производящих и использующих результаты измерений, а также изготовителей приборов, систем контроля привело к созданию единой государственной метрологической службы, направленной на всеобщее обеспечение единства измерений и единообразие используемых средств.

Руководство по координации деятельности метрологической службы осуществляет Госстандарт. В зависимости от функций ее подразделяют на государственную и ведомственную. Осуществление задач, стоящих перед государственной метрологической службой, достигается Государственной системой обеспечения единства измерений (ГСИ). В отраслях народного хозяйства обеспечение единства и достоверности измерений решают ведомственные метрологические службы.

За всеми средствами измерений, в том числе за приборами, установками и системами для контроля воздуха, выпускаемыми отечественной промышленностью и поставляемыми по импорту, установлена система метрологического надзора [292]. Система включает комплекс правил, положений и требований технического, экономического и правового характера, определяющих организацию и порядок проведения работ по поверке средств измерений, метрологической ревизии и метрологической экспертизе. Поверку средств измерений проводят для установления их пригодности к применению: первичная — при выпуске, периодическая — при эксплуатации и хранении, внеочередная — вне зависимости от сроков периодической поверки.

Метрологическую ревизию проводят для определения соответствия средств измерений и методик предъявляемым требованиям и уровню метрологического обеспечения. Метрологическую экспертизу проводят при возникновении спорных вопросов по метрологическим свойствам, методам и средствам поверки, исправности и пригодности средств измерений к применению.

Для обеспечения народного хозяйства достоверными данными о физических константах и свойствах веществ и материалов создана Государственная служба стандартных справочных данных (ГСССД) Госстандарта [293, 294], в основу которой положен ряд систем, таких как система стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов, обязательной поверки и

аттестации средств измерений, государственных испытаний средств измерений серийного производства и т.д.

Для градуировки, аттестации и поверки средств измерений, аттестации методик, контроля правильности, сравнения результатов измерений важнейшими средствами являются стандартные образцы (СО) — вещества, состав и свойства которых установлены при аттестации [295]. Значение СО (как средства контроля правильности) особенно отчетливо проявляется при количественном определении содержания компонентов в аналитически сложных объектах, например производственного и атмосферного воздуха, в связи с наличием трудноконтролируемых операций (концентрирование компонентов, экстрагирование, выделение, разделение) и в связи с необходимостью градуирования каждого вещества или группы веществ. СО используют при разработке новых методик измерения концентраций вредных веществ, при выборе методики для решения конкретной аналитической задачи, при корректировке процедуры выполнения анализа, для контроля правильности получаемых результатов, при совершенствовании методики. Промышленно-санитарные химики, аналитики совместно с метрологами используют СО при аттестации методик измерений, при поверке приборов, для создания образцов более высоких категорий для хранения, воспроизведения и передачи значений величин. Возрастающее значение чистых химических веществ в контроле воздуха ставит проблему СО для контроля качества реактивов и чистых веществ.

Создание банков физико-химических характеристик реактивов и чистых веществ и широкое их использование в народном хозяйстве способствуют получению достоверной информации. В настоящее время в Институте химии АН СССР создан банк данных по высокочистым веществам, реализованный на базе ЕС ЭВМ и вошедших в состав АСНТИ ГСССД [296]. В структуру банка включены сведения о примесном составе образцов двух важнейших классов высокочистых веществ — простых и летучих веществах ($\approx 10^4$ элементоопределений более чем в 300 образцах), данные стандартов и технических условий на производимые в стране высокочистые вещества, данные из каталогов ряда зарубежных фирм. Кроме того, имеются сведения об относительном остаточном электросопротивлении для образцов металлов, краткие сведения о методах очистки и анализа.

Удовлетворение потребностей в СО осложнено многочисленностью реактивов и чистых элементов, трудностью надежной аттестации из-за больших относительных погрешностей анализа, нередко и трудностью сохранения стабильности значений аттестованных характеристик (опасность загрязнения при хранении).

Объективные обстоятельства привели в последнее десятилетие к возникновению и развитию своего рода индустрии стандартных образцов; их выпуском в промышленно развитых странах

занимаются сотни организаций. Однако число потребителей СО постоянно растет, оставляя актуальной задачу обеспечения как качества СО, так и их наиболее эффективного применения.

Причинами расширения сферы применения СО, в том числе и в контроле загрязнений воздуха, являются возрастающее значение достоверности информации; трудности получения достоверной информации, как результата выполнения сложных измерительных процессов; недостаточная эффективность традиционного подхода к метрологическому обеспечению количественных анализов (метрологическое обеспечение лишь отдельных этапов анализа— применение весов, измерительных приборов, при отсутствии МО, например, этапа отбора проб); интенсивное расширение применения аналитических методов и приборов, основанных на получении экспериментально устанавливаемых градуировочных характеристик; необходимость проведения межлабораторных экспериментов при аттестации лабораторий, осуществлении ведомственного или государственного санитарного надзора [297].

Глава 7

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ ИНДИКАТОРНЫМИ ТРУБКАМИ

Большинство вредных веществ в воздухе контролируют лабораторными химическими и физико-химическими методами, которые составляют единое целое с системой нормирования предельно допустимых концентраций. Аналитические лабораторные методы контроля вредных веществ в воздухе включают отбор проб с последующей доставкой и проведением их анализа в лабораторных условиях, что не всегда позволяет своевременно принять действенные меры для обеспечения безопасных условий труда.

Концентрацию вредных веществ в воздухе производственных помещений во многих случаях можно быстро установить экспрессным методом с помощью индикаторных трубок. Основными преимуществами указанного метода являются: быстрота проведения анализа и получение результатов непосредственно на месте отбора пробы воздуха; простота метода и аппаратуры, что позволяет проводить анализ лицам, не имеющим специальной подготовки; малая масса, комплектность и низкая стоимость аппаратуры; достаточная чувствительность и точность анализа; не требуется регулировка и настройка аппаратуры перед проведением анализов; не требуются источники электрической и тепловой энергии. Указанные отличительные качества метода контроля вредных веществ в воздухе с помощью индикаторных трубок способствовали широкому внедрению его в промышленность и другие области хозяйственной деятельности [298—301].

Обследование предприятий ведущих отраслей промышленности институтами охраны труда ВЦСПС показало, что более половины из них пользуются для контроля воздушной производственной среды индикаторными трубками [302]. Зарубежный опыт также свидетельствует о широком использовании индикаторных трубок на промышленных предприятиях для санитарного контроля воздушной среды [303].

7.1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ ИНДИКАТОРНЫХ ТРУБОК

Индикаторная трубка представляет собой герметичную стеклянную трубку, заполненную твердым носителем, обработанным активным реагентом. В качестве носителей реактивов применяют различные порошкообразные материалы: силикагель, оксид алюминия, фарфор, стекло, хроматографические носители (динохром, полихром, силохром) и др. Структура и природа носителя оказывают существенное влияние на свойства индикаторного порошка. Большинство носителей перед применением обрабатывают кислотами, главным образом кипячением с хлороводородной кислотой, прокаливают при определенной температуре и измельчают до заданного размера зерен.

Основной способ приготовления индикаторных порошков состоит в пропитке носителя раствором реактива при точном соблюдении соотношения между объемом и концентрацией раствора и массой носителя и тщательном перемешивании или сушке при определенной температуре до сыпучего состояния.

Положение наполнителя (индикаторного порошка) в индикаторной трубке фиксируется воздухопроницаемыми прокладками (тампонами) из гигроскопической ваты или стекловолокна. Применяют также перфорированные тефлоновые прокладки и прокладки из спеченной стекловаты [300, 304, 305]. Некоторые индикаторные трубки содержат между наполнителем и ватными тампонами слой силикагеля. Известны индикаторные трубки, в которых для фиксирования наполнителя используют пластмассовые сетки, склеиваемые со стенкой трубки путем нагревания последней до температуры размягчения пластмассы. Тампон и наполнитель закрепляют в определенном положении за счет упругости материалов наполнителя и тампона, или с помощью сетчатого колпачка. В некоторых конструкциях индикаторных трубок применяют звездообразные обтекатели, изготовленные из стекла или пластмассы. Для фиксирования наполнителя в индикаторных трубках предложены прокладки, состоящие из спеченного стеклянного порошка определенного зернения.

Индикаторные трубки герметизируют обычно запаиванием. Выполненные в любом ином варианте трубки закрывают так, чтобы исключалось случайное проникновение воздуха внутрь трубки. Непосредственно перед использованием трубки вскрывают путем отла-

мывания кончиков или другим путем и пропускают через них пробу воздуха. Концентрацию вредного вещества определяют по изменению интенсивности окраски (колориметрические индикаторные трубки) или длины окрашенного индикаторного порошка (линейно-колористические индикаторные трубки).

В отечественной практике наиболее широкое распространение получил линейно-колористический метод анализа [304]. Сущность метода заключается в изменении окраски индикаторного порошка в результате реакции с вредным веществом, находящимся в анализируемом воздухе, пропускаемом через трубку. Длина изменившего первоначальную окраску слоя индикаторного порошка пропорциональна концентрации вредного вещества. Концентрацию вредного вещества измеряют по градуированной шкале, нанесенной на трубку или прилагаемой отдельно [299, 305, 306].

Количественное определение вредных веществ в воздухе по длине изменившего окраску слоя порошка в индикаторной трубке возможно при соблюдении условий: окраска слоя должна быть контрастной и интенсивной при минимально определяемых концентрациях; изменивший окраску слой должен иметь достаточную для измерений без больших погрешностей длину и четкую границу раздела окрасок; длина изменившего окраску слоя порошка должна увеличиваться с ростом концентрации определяемого вещества.

На длину окрашенного слоя может оказывать влияние внутренний диаметр стеклянной трубки. В связи с тем, что при изготовлении трубок практически очень трудно выдерживать внутренний диаметр неизменным, в некоторых случаях определяют и учитывают зависимость между диаметром трубки и длиной окрашенного слоя. При этом для измерения концентрации вредного вещества в воздухе используют специальные концентрационные диаграммы, прилагаемые к индикаторным трубкам [305, 307].

Специфическая особенность линейно-колористического метода состоит в том, что реакция между анализируемым веществом и реактивом, нанесенным на зерна носителя, протекает с большой скоростью в динамических условиях. Поэтому реактивами могут служить только такие соединения, которые при быстром взаимодействии с исследуемым веществом образуют ярко окрашенные продукты реакции, способные резко изменять первоначальный цвет индикаторного порошка, содержащего эти реактивы.

Некоторые индикаторные трубки используют совместно со вспомогательными трубками: окислительными, осушительными и фильтрующими.

Особое внимание при разработке и изготовлении индикаторных трубок уделяют их избирательности, т.е. возможности определять анализируемое вещество в присутствии сопутствующих примесей. Эту задачу решают, применяя фильтрующие трубки с со-

ответствующим наполнителем для улавливания мешающих анализу примесей; их помещают перед индикаторной трубкой. Иногда наполнитель для улавливания примесей вводят в индикаторную трубку и располагают перед индикаторным порошком. В качестве таких наполнителей применяют шамот, обработанный сульфатом меди (реагирует с аммиаком и сероводородом, но пропускает фосфин), барбитуровую кислоту на стекле (взаимодействует с аммиаком, задерживая его, но пропускает ароматические амины), стеклянный порошок, обработанный ацетатом аммония (поглощает формальдегид, пропуская акролеин), нитрат серебра и сульфат ртути(I) на шамоте (позволяют анализировать бензин в присутствии непредельных углеводородов алифатического ряда и ароматических углеводородов) и др. [298, 308—310]. Однако при наличии в анализируемом воздухе вредных веществ, близких по химическим и физическим свойствам, разработать фильтрующий патрон практически невозможно. Этим объясняется тот факт, что в нашей стране и за рубежом все же используют низкоизбирательные индикаторные трубки при санитарных исследованиях воздушной среды предприятий, на которых применению трубок не препятствует состав сопутствующих исследуемому веществу примесей. Так, в нашей стране разработаны индикаторные порошки для определения метанола, этанола, изопропанола, изобутанола, диэтилового эфира и бутилацетата, действие которых основано на общей для них реакции окисления хромовым ангидридом в серной кислоте, протекающей на твердых носителях. Аналогичные индикаторные трубки для определения различных органических веществ в воздухе выпускаются в ФРГ и Японии [299, 300].

В некоторых индикаторных трубках используют реагенты, состоящие из нескольких компонентов, которые при длительном хранении разрушаются. Вследствие этого компоненты разделены и смешиваются непосредственно при использовании трубки. Один из компонентов в виде раствора находится в ампуле, которая расположена в индикаторной трубке. При использовании подобной индикаторной трубки до пропускания анализируемого воздуха или после этого ампулу разбивают специальными приспособлениями, в результате чего реагент вступает во взаимодействие с определяемым веществом с образованием окрашенного соединения.

Жидкий реактив чаще всего помещают в запаянную ампулу, которую вставляют в кусок пластмассового шланга, соединяющего две части индикаторной трубки. Непосредственно перед выполнением анализа шланг сгибают, в результате чего ампула разрушается и ее содержимое получает возможность вступить в реакцию с вредным веществом.

Известно большое число конструкций индикаторных трубок: с разрушаемыми ампулами; комбинированные индикаторные труб-

ки, содержащие несколько реакционных слоев, помещенных в отдельные трубки, которые соединены эластичными пластмассовыми трубками; трубки с продольными секциями и другие конструкции.

При использовании индикаторных трубок на результаты измерений может оказывать влияние колебание температуры анализируемого воздуха. Это связано с тем, что изменение температуры влияет на объем отбираемого воздуха, степень поглощения анализируемых веществ и в некоторых случаях — на скорость реакции. Суммарное влияние всех этих факторов может привести к изменению длины окрашенного слоя. Для повышения точности измерений применяют таблицы температурных поправок или поправочные коэффициенты.

Некоторые сведения о возможности применения индикаторных трубок в экстремальных условиях (при повышенных влажности, температуре, давлении) приведены в работах [311, 312].

Комиссией по вопросам охраны окружающей среды отдела прикладной химии Международного союза теоретической и прикладной химии разработан стандарт на индикаторные трубки для контроля содержания газов и паров в воздухе рабочей зоны [313]. Согласно данному стандарту, индикаторные трубки по своим метрологическим характеристикам делятся на 2 класса —*А* и *В*. Индикаторные трубки обоих классов должны позволять контролировать вредные вещества в воздухе рабочей зоны при их содержании от 0,5 до 5 и более значений предельно допустимой концентрации. При этом для трубок класса *А* погрешность измерения при содержании вредных веществ в воздухе от 1 ПДК и выше должна составлять не более ±25%, а на уровне 0,5 ПДК допускается ±35%. Для индикаторных трубок класса *В* погрешность измерения при содержании вредных веществ в воздухе на уровне от 1 до 5 ПДК должна быть не более ±25%, а на уровне 0,5 ПДК допускается погрешность ±50%.

Согласно зарубежным литературным источникам, погрешность измерения концентрации вредных веществ в воздухе индикаторными трубками достигает от 20 до 40%, однако и при лабораторных методах определения микроконцентраций наблюдаются погрешности до ±25% и даже ±50% [314].

Воспроизводимость результатов измерения концентрации вредных веществ, характеризующаяся относительным стандартным отклонением, для некоторых трубок достигает 5—10%, а для других — 20—30% [14, 299]. Подобная воспроизводимость, как правило, достаточно высока для удовлетворительного определения качества воздуха с точки зрения санитарных, а во многих случаях и технических требований.

Особенно эффективно применение индикаторных трубок для экспрессного контроля токсичных и взрыво- и пожароопасных веществ в аварийных ситуациях, при проведении огневых и сва-

рочных работ в газоопасных местах, для контроля герметичности оборудования и поиска неполадок, для выявления вредных и взрыво- и пожароопасных газов и паров в замкнутых пространствах, для установления необходимости использования средств индивидуальной защиты органов дыхания.

Относительное стандартное отклонение ниже 5% практически невозможно обеспечить по техническим причинам: неодинаковая плотность набивки индикаторного порошка в трубке; небольшое колебание высоты порошка; изменение диаметра стеклянных трубок; неравномерная пропитка носителя реактивами; неодинаковые размеры гранул носителя; неодинаковое аэродинамическое сопротивление тампонов в трубках и др.

В зарубежной литературе точность рассматривают иногда как показатель воспроизводимости результатов измерений и, следовательно, оценивают с ее помощью влияние на эти результаты случайных погрешностей. В данном случае показания индикаторных трубок могут значительно отличаться от истинного значения концентрации, но характеризоваться высокой воспроизводимостью результатов.

Очевидно, точность измерения вредных веществ в воздухе индикаторными трубками определяется не только воспроизводимостью результатов, но и наличием систематических ошибок, зависящих от следующих факторов: качества градуировки индикаторных трубок при их изготовлении; соблюдения условий и сроков хранения трубок; исправности и правильности эксплуатации воздухозаборного устройства; правильности применения трубок при наличии в анализируемом воздухе примесей, сопутствующих определяемому веществу. Поэтому при использовании индикаторных трубок необходимо строго учитывать соответствующие сведения, приведенные в сопроводительной документации к этим трубкам.

Согласно ГОСТ 12.1.014—84, относительная погрешность измерения концентрации вредных веществ в воздухе индикаторными трубками не должна превышать $\pm 35\%$ в интервале от 0,5 до 2,0 ПДК и $\pm 25\%$ при концентрациях выше 2 ПДК при климатических условиях: температура окружающей среды от 15 до 30 °С; относительная влажность от 30 до 80%; барометрическое давление от 90 до 104 кПа (675—780 мм рт. ст.). Допускается в интервале от 0,5 до 1,0 ПДК увеличение погрешности до $\pm 60\%$, что должно быть указано в соответствующей нормативно-технической документации на индикаторные трубки. Это связано с тем, что в СССР на ряд веществ установлены более низкие по сравнению с зарубежными предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны, и более высокие метрологические характеристики индикаторных трубок для контроля 0,5 ПДК широкой номенклатуры вредных веществ не всегда могут быть достигнуты.

В соответствии с указанным стандартом нижняя граница интервала измерений вредных веществ в воздухе должна быть не более 0,5 ПДК, а верхняя граница — не менее 5 ПДК для данного вещества. При этом интервал измерений может быть разбит на несколько подынтервалов за счет изменения объема пропускаемого через индикаторную трубку воздуха.

7.2. ПОДГОТОВКА И ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ИНДИКАТОРНЫМИ ТРУБКАМИ

Правильная и тщательная подготовка аппаратуры к проведению санитарного контроля за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны обеспечивает надежность результатов, что позволяет дать объективную оценку состояния воздушной среды и разработать эффективные мероприятия по оздоровлению условий труда на производствах. Подготовку аппаратуры к измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны проводят в соответствии с нормативно-технической документацией на индикаторные и вспомогательные трубки и предназначенное для них воздухозаборное устройство. При этом воздухозаборное устройство должно пройти государственную поверку в установленном порядке, а индикаторные трубки и порошки должны быть в пределах срока их годности.

Предварительно на неисследованных производствах необходимо провести качественную оценку состава воздушной среды с использованием методик анализа, утвержденных Министерством здравоохранения СССР в качестве «Методических указаний». Рекомендуется использовать преимущественно хроматографические методики определения, позволяющие проводить качественный и количественный анализ многокомпонентных смесей. На основании полученных данных устанавливают возможность применения индикаторных трубок для планового или оперативного контроля. Повторную качественную оценку состава воздуха рабочей зоны следует проводить при каждом изменении технологии производства, которое может вызвать появление в воздушной среде мешающих примесей.

Независимо от состава воздуха использование вспомогательных трубок с индикаторными, если это предусмотрено в инструкции по эксплуатации трубок, является обязательным во избежание нарушений условий их эксплуатации.

Концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны измеряют при метеорологических параметрах воздуха, указанных в ГОСТ 12.1.014—84 и в нормативно-технических документах на индикаторные трубки. Параллельно с этими измерениями контролируют метеорологические параметры воздушной среды.

Для проведения измерений к воздухозаборному устройству

присоединяют индикаторную и вспомогательные трубки в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Измерение следует начинать не позднее чем через 1 мин после разгерметизации трубок, во избежание срабатывания индикаторного порошка вследствие диффузии вредных веществ из окружающей среды в трубку. Количество воздуха, пропускаемого через индикаторные трубки, должно соответствовать требованиям инструкции по эксплуатации данных трубок. При этом необходимо использовать воздухозаборное устройство, предназначенное для данного типа трубок.

Для получения достоверных результатов при контроле воздушной среды концентрации вредных веществ измеряют последовательно, используя число индикаторных трубок, указанное в нормативно-технической документации на данные трубки. Концентрацию вредного вещества (в мг/м^3) в воздухе рабочей зоны измеряют по длине или интенсивности изменившего первоначальную окраску слоя индикаторного порошка с помощью шкалы, нанесенной на индикаторную трубку, кассету или специальную этикетку. За результат измерения принимают среднее арифметическое из последовательных наблюдений. При размытости границы раздела окрасок слоев исходного и прореагировавшего индикаторного порошка отсчет концентрации измеряемого вредного вещества по шкале проводят по нижней и верхней частям границы. За результат измерения принимают среднее значение.

Результат измерения концентрации вредного вещества приводят к нормальным условиям: температура 293К и атмосферное давление 101,3 кПа (760 мм рт. ст.).

Концентрацию $C_н$ при нормальных условиях (в мг/м^3) рассчитывают по формуле

$$C_н = \bar{C}_t (273+t)\ 101{,}3K/(293P),$$

где $\bar{C}_t$ — результат измерения концентрации вредного вещества, при температуре окружающего воздуха t(°С)и атмосферном давлении P (кПа), мг/м^3; K — коэффициент, учитывающий влияние температуры и влажности окружающего воздуха на показания индикаторных трубок, значение которого определяется из функции влияния.

Функция влияния нормируется в виде графика или таблицы и учитывает влияние на показания индикаторных трубок изменения температуры и относительной влажности воздуха в пределах рабочих условий измерений.

7.3. ВОЗДУХОЗАБОРНЫЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ИНДИКАТОРНЫХ ТРУБОК

Для пропускания анализируемого воздуха через индикаторные трубки используют различные устройства. Они должны обеспечивать отбор пробы воздуха с небольшой погрешностью (3—5%), быть герметичными, простыми в эксплуатации, портативными, окончание времени пропускания должно быть четко определено. Согласно требованиям ГОСТ 12.1.014—84, объем

воздуха, пропускаемого через индикаторную трубку с помощью воздухозаборного устройства, должен выражаться в $см^3$. Воздухозаборное устройство, предназначенное для использования с индикаторной трубкой, должно иметь те же характеристики потока, что и воздухозаборное устройство, используемое при градуировке индикаторной трубки.

В отечественной и зарубежной литературе описаны воздухозаборные устройства к индикаторным трубкам самых разнообразных конструкций с различными техническими характеристиками. Выбор воздухозаборных устройств для просасывания воздуха через индикаторные трубки определяется требованиями, предъявляемыми к приборам для анализа вредных веществ в воздухе.

Полуколичественные измерения и индикация вредных веществ с успехом могут быть выполнены при отборе пробы воздуха резиновыми грушами. Для количественных измерений вредных веществ воздух пропускают через индикаторные трубки, как правило, сильфонными или поршневыми насосами. При использовании в воздухозаборных устройствах сильфонов малого объема число необходимых сжатий сильфона при отборе воздуха через трубку составляет обычно 1—10, а в случае большого сильфона 1—3. Воздухозаборные устройства с большими сильфонами способны создавать большее разрежение, чем приборы с малыми сильфонами. Поэтому первые пригодны для использования с индикаторными трубками, имеющими большое аэродинамическое сопротивление, в то время как вторые — для трубок с малым сопротивлением потоку воздуха.

На точность измерения концентрации вредных веществ в воздухе индикаторными трубками влияет не только объем пробы, но и характер изменения скорости воздуха в процессе проведения анализа.

Большинство воздухозаборных устройств позволяют пропускать заданный объем воздуха через индикаторную трубку с различной скоростью: в начале анализа скорость высокая, а в конце — низкая. При высокой скорости пропускания в начале анализа значительно удлиняется окрашенный слой, с уменьшением скорости степень удлинения уменьшается и к концу анализа при малой скорости пропускания длина слоя практически не увеличивается, а происходит выравнивание его границы. Такой характер пропускания исследуемого воздуха имеет большое преимущество перед пропусканием с равномерной скоростью.

Большинство выпускаемых воздухозаборных устройств имеют различные всасывающие характеристики, которые оказывают влияние на характер индикации вредных веществ. Проведенные в США сравнительные испытания различных типов индикаторных трубок на оксид углерода с использованием различных насосов показали, что при неправильном использовании

трубок и насосов погрешность составила от —40 до +350%. В связи с этим во всех инструкциях по эксплуатации индикаторных трубок указано, что они должны применяться с конкретными, предназначенными для них типами воздухозаборных устройств.

7.3.1. Аспиратор сильфонный АМ-5

Аспиратор сильфонный АМ-5 предназначен для пропускания исследуемой газовой смеси через индикаторные трубки при экспресс-определении содержания газовых компонентов в рудничном воздухе [315].

Аспиратор может эксплуатироваться при температурах от —10 до 50°С. Технические данные:

Объем всасываемого воздуха за один рабочий ход, $см^3$	100±5
Объем всасываемого воздуха за 1 мин при сжатом сильфоне и заглушенном отверстии для подключения трубки, определяющий герметичность аспиратора, $см^3$	Не более 3
Габариты, мм:	
длина	155±5,0
ширина	56±2,0
высота	90±5,0
Масса с чехлом, кг	Не более 0,38
Средняя наработка аспиратора на отказ, число ходов	Не менее 2600
Полный средний срок службы аспиратора, число лет	Не менее 3

Аспиратор (рис. 7.1) представляет собой сильфонный насос ручного действия, всасывающий воздух за счет раскрытия пружинами предварительно сжатого сильфона. Воздух выходит из сильфона через клапан при сжатии пружин.

Резиновый сильфон *6* с пружинами *7* обеспечивает ход аспиратора, который ограничивается цепочками *8* и *13*. Цепочка *13* присоединена к винту *14* и втулке *16*, с помощью которых аспиратор настраивается на объем всасываемого воздуха за один рабочий ход, равный (100±5) $см^3$. Цепочка *8* соединена с рычагом *9*, конец которого при натяжении цепочки приподнимает клапан *11*, прекращая пропускание анализируемого воздуха через индикаторную трубку. При сжатии сильфона до упора через клапан *11* выбрасывается воздух из камеры сильфона. Дно сильфона, к которому крепятся цепочки *8* и *13*, съемное и снимается при необходимости замены клапана или введении рычага *9* под клапан. К трубке *2* присоединяют индикаторную трубку при выполнении измерения, подвеска *5* с отверстием служит для отламывания запаянных концов индикаторной трубки при ее вскрытии перед определением содержания газовых компонентов в рудничном воздухе.

Перед анализом необходимо убедиться, что рычаг *9* введен под клапан и открывает его при натяжении цепочки *8* резким движением в конце хода аспиратора. Для введения рычага под

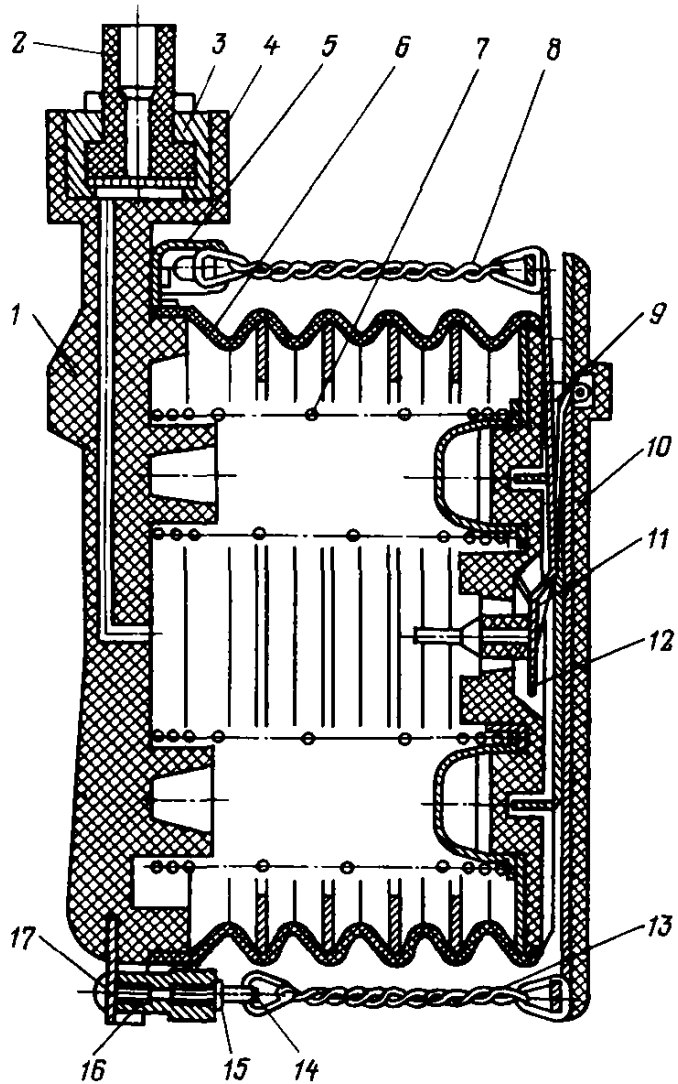


Рис. 7.1. Аспиратор АМ-5:

1 — крышка; *2* — трубка; *3* — штуцер; *4* — фильтр; *5* — подвеска; *6* — сильфон; *7* — пружина; *8*, *13* — цепочки; *9* — рычаг; *10* — дно; *11* — клапан; *12* — седло клапана; *14*, *17* — винты; *15* — контргайка; *16* — втулка

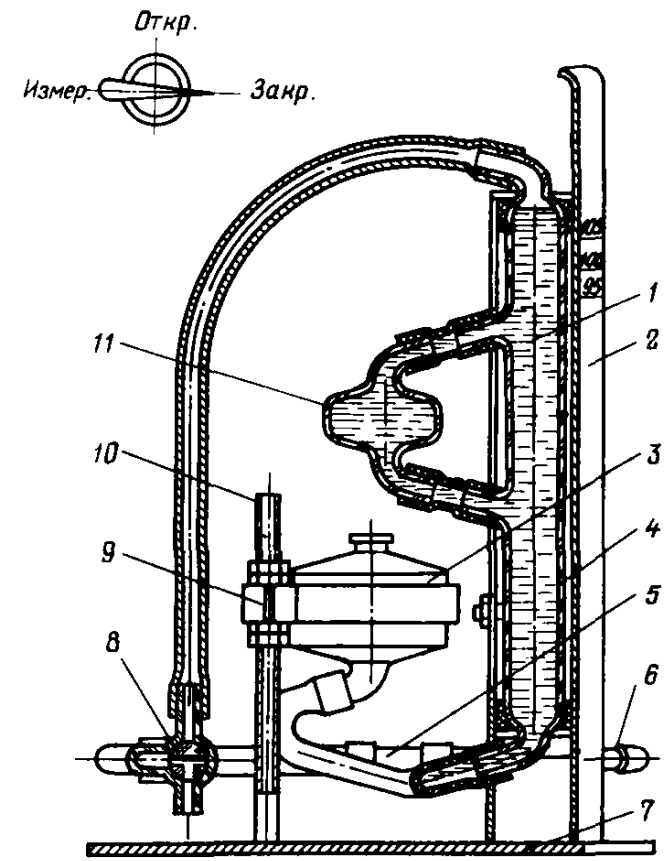


Рис. 7.2. Измеритель объема ИО-1:

1 — измерительная трубка; *2* — шкала; *3* — уравнительный сосуд; *4* — нониус; *5* — капилляр; *6* — штуцер; *7* — рама; *8* — кран; *9* — хомут; *10* — стойка; *11* — измерительный сосуд

клапан вставляют в трубку *2* невскрытую индикаторную трубку, сжимают сильфон, снимают дно и затем осторожно устанавливают дно на место так, чтобы рычаг был введен под клапан. Проверяют время раскрытия аспиратора без трубки. Для этого сжимают сильфон и отпускают. Если аспиратор открывается медленно (более 2 с), необходимо очистить фильтр и всасывающее отверстие.

С помощью измерителя объема ИО-1 проверяют перед началом работы объем всасываемого воздуха за один рабочий ход аспиратора и объем всасываемого воздуха за 1 мин при сжатом сильфоне и заглушенном отверстии для подключения трубки, определяющее герметичность аспиратора (в дальнейшем — герметичность) [316].

Допускается герметичность аспиратора проверять визуально каждый раз перед началом работы, однако один раз в месяц герметичность определяют в газоаналитических лабораториях с помощью измерителя объема ИО-1.

Для проверки герметичности аспиратора визуально необходимо сжать сильфон до упора и заглушить отверстие для подключения трубки. Аспиратор считается герметичным, если по истечении 1 мин высота сжатого сильфона не изменилась.

Технические параметры аспиратора проверяют с помощью измерителя объема ИО-1 (рис. 7.2.). Для проверки объема всасываемого воздуха за один рабочий ход аспиратор подсоединяют к штуцеру *6* измерителя объема при положении крана *8* ОТКР. Сжимают аспиратор до упора и, поставив кран *8* в положение ИЗМЕР, отпускают его. После полного раскрытия аспиратора фиксируют максимальный уровень подъема жидкости по шкале измерителя объема ИО-1. Если объем всасываемого воздуха за один рабочий ход аспиратора не соответствует норме, его настраивают с помощью изменения длины цепочки *13* (см. рис. 7.1). После настройки аспиратора повто-

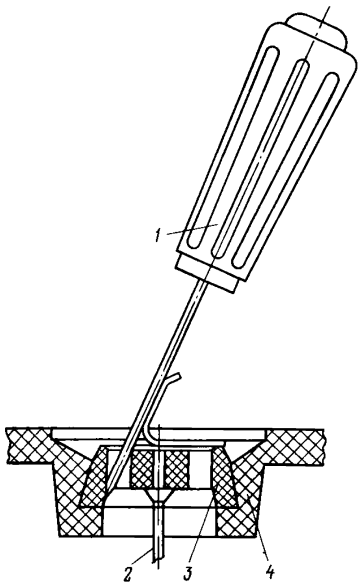


Рис. 7.3. Демонтаж клапана с седлом:
1 — отвертка; *2* — клапан; *3* — седло клапана; *4* — гнездо сильфона

Таблица 7.1. Возможные неисправности аспиратора и способы их устранения

Неисправности и их вероятная причина	Способ устранения
Негерметичность аспиратора:	Сжать сильфон аспиратора и закрыть отверстие
негерметичен клапан аспиратора	трубки *2* (см. рис. 7.1). Отделить дно аспиратора от сильфона, тщательно очистить клапан. Поставить дно на место, введя рычаг механизма отсечки под лепесток клапана. Заменить клапан и седло. Для этого вставить в седло отвертку, как показано на рис. 7.3, и извлечь его с клапаном из гнезда сильфона. При монтаже седло вставить в гнездо сильфона совместно с клапаном, оберегая при этом кромку седла от повреждений
повреждено седло клапана	Заменить седло с клапаном, как указано выше
повреждена резиновая трубка *гнезда аспиратора*	Заменить резиновую трубку
нарушена герметичность при установке штуцера в гнездо аспиратора	Ввернуть штуцер до упора
рычаг механизма отсечки деформирован и нарушает герметичность прилегания клапана к седлу	Плоскогубцами или другим инструментом исправить кончик рычага, чтобы он не цеплялся за седло и не приподнимал лепесток клапана при сжатом сильфоне
повреждена сильфон или крышка аспиратора	Неисправность не устраняется. Аспиратор заменить
Объем рабочего хода аспиратора не соответствует установленной норме:	
рычаг механизма отсечки не подведен под лепесток клапана	Сжать сильфон аспиратора и закрыть отверстие трубки; отделить дно аспиратора от сильфона, а затем поставить его на место, введя рычаг механизма отсечки под лепесток клапана
деформирован сильфон	Ослабить затяжку контргайки *15* (см. рис. 7.1) и винта *17*, вращением втулки *16* при неподвижном винте *14* подобрать взаимное положение деталей *14* и *16* так, чтобы обеспечивался нужный объем, после чего затянуть контргайку *15* и винт *17*
негерметичен аспиратор	Устранить негерметичность методами, указанными выше
Время раскрытия аспиратора превышает 2 с:	
фильтр аспиратора забит зернами индикаторной массы, кусочками стекла, продуктами окисления	Прочистить фильтр, промыть водой, высушить или при необходимости заменить новым
фильтр разрушился и забилось всасывающее отверстие	Заменить фильтр новым и прочистить всасывающее отверстие

ряют измерение объема всасываемого воздуха за один рабочий ход.

Для проверки герметичности аспиратора подсоединяют аспиратор к штуцеру *6* измерителя объема ИО-1, сжимают его до упора и отпускают, одновременно включив секундомер (кран *8* должен быть в положении ОТКР). Через 1 мин резко переводят кран в положение ИЗМЕР и фиксируют максимальный уровень

подъема жидкости по шкале измерителя объема ИО-1. Герметичность аспиратора определяют как разность объемов, полученных при данных измерениях, которая не должна быть более 8 см^3. Если эта разность превышает указанную норму, устанавливают причину негерметичности аспиратора, устраняют ее и повторно проверяют герметичность.

Перечень возможных неисправностей аспиратора и способы их устранения приведены в табл. 7.1.

Воздухозаборное устройство типа сильфонного насоса выпускает также фирма «Dräger» (ФРГ), оно входит в комплект прибора газоопределителя «Мульти-газ-детектор» [299, 317].

7.3.2. Воздухозаборное устройство газоанализатора УГ-2 [318]

Основной частью воздухозаборного устройства (рис. 7.4) является резиновый сильфон с расположенной внутри стакана сжатой пружиной, которая удерживает сильфон в растянутом состоянии. В закрытой части корпуса *1* помещен резиновый сильфон *2* с двумя фланцами и стаканом, в котором находится пружина *3*. Во внутренних гофрах сильфона установлены распорные кольца *4* для придания сильфону жесткости и сохранения постоянства объема. На верхней плате *9* имеется неподвижная втулка *7* для направления штока *6* при сжатии сильфона. На штуцер *11* с внутренней стороны надета резиновая трубка *12*, которая другим концом через нижний фланец соединяется с внутренней полостью сильфона. К свободному концу трубки *10* при анализе присоединяют индикаторную трубку.

Исследуемый воздух пропускают через индикаторную трубку после предварительного сжатия сильфона штоком. На гранях (под головкой штока) обозначены объемы пропускаемого при анализе воздуха. На цилиндрической поверхности штока имеются четыре продольные канавки, каждая с двумя углублениями *5*, служащими для фиксации фиксатором *8* объема пропускаемого воздуха. Расстояние между углублениями на канавках подобрано так, чтобы при ходе штока от одного углубления до другого сильфон забирал необходимый для анализа данного газа объем исследуемого воздуха.

Принцип действия воздухозаборного устройства основан на использовании разрежения, возникающего в резиновом сильфоне при растягивании его сжатой пружиной.

Воздухозаборное устройство имеет следующие технические параметры: класс точности 5, при однократном действии обеспечивается отбор воздуха дозами — 100, 200, 300 и 400 см^3; максимальное разрежение, создаваемое сильфоном воздухозаборного устройства при объеме 400 см^3, составляет 314±30 гПа (0,320±

$\pm$0,0306 кгс/см^2); масса воздухозаборного устройства не более 1,5 кг, габариты не более 109$\times$103$\times$200 мм.

Воздухозаборное устройство должно проходить государственную поверку в соответствии с Методическими указаниями МУ161Х [319]. При проведении поверки должны соблюдаться следующие условия: температура окружающего воздуха 20$\pm$2°С; относительная влажность окружающего воздуха от 45 до 90%; атмосферное давление от 986 до 1039 гПа (740—780 мм рт. ст.). Перед проведением поверки воздухозаборные устройства выдерживают не менее 2 ч при температуре помещения для выравнивания их температуры с температурой окружающего воздуха.

Для проверки герметичности сжимают сильфон штоком до верхнего отверстия на объеме 400 мл и фиксируют это положение фиксатором. Резиновую трубку перегибают или герметично зажимают зажимами. Отводят фиксатор и после первоначального рывка его отпускают. Если за время 100$\pm$2 мин не наблюдается заметного перемещения штока, воздухозаборное устройство считается герметичным.

Для определения максимального разрежения, возникающего в сильфоне, его сжимают до верхнего отверстия на объеме 400 мл и фиксируют это положение фиксатором. К отводной резиновой трубке воздухозаборного устройства подсоединяют вакуумметр. Отводят фиксатор и отпускают шток. Возникающее в сильфоне разрежение, измеренное вакуумметром, должно быть в пределах 314$\pm$30 гПа (0,320$\pm$0,0306 кгс/см^2).

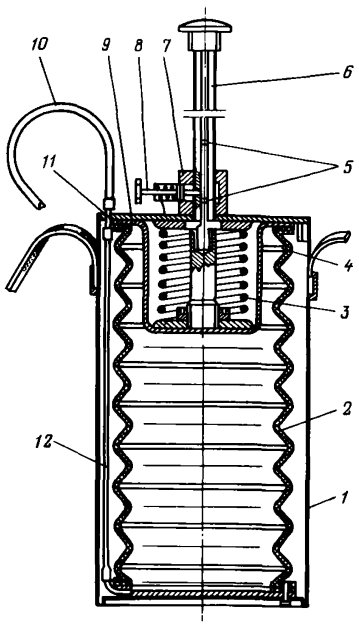


Рис. 7.4. Воздухозаборное устройство УГ-2:

1 — корпус; *2* — сильфон; *3* — пружина; *4* — кольцо распорное; *5* — канавка с двумя углублениями; *6* — шток; *7* — втулка; *8* — фиксатор. *9* — плата; *10, 12* — трубки разиновые. *11* — штуцер

Для определения основной относительной погрешности отбираемых объемов воздуха 100, 200, 300 и 400 мл сильфон сжимают штоком до верхнего отверстия на поверяемом объеме и фиксируют это положение фиксатором.

Отводную резиновую трубку соединяют с газометром тарировочным *2* (рис. 7.5) через специальную диафрагму *3*, предназ-

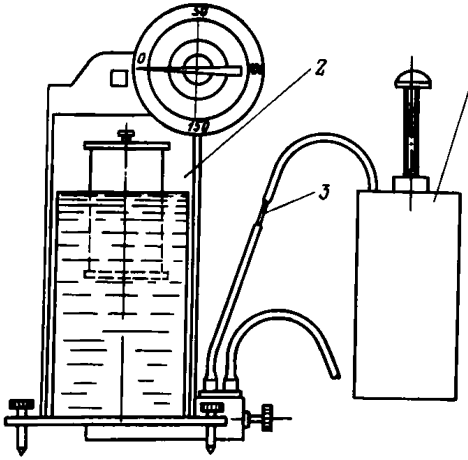


Рис. 7.5. Установка для определения основной относительной погрешности отбираемых объемов воздуха:

1 — воздухозаборное устройство УГ-2; *2* — газометр тарировочный ГТ-1; *3* — диафрагма

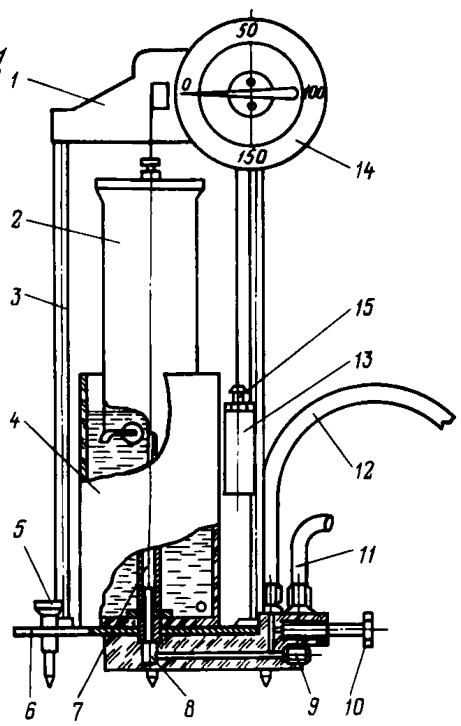


Рис. 7.6. Общий вид газометра ГТ-1:

1 — панель; *2* — колокол; *3* — стойка; *4* — бак; *5* — установочный винт; *6* — плата; *7* — трубка; *8, 10* — краны; *9* — винт; *11* — трубка для установки газометра на 0; *12* — трубка для подсоединения градуируемого газоанализатора; *13* — противовес; *14* — шкала; *15* — профилированный кулачок

наченную для создания сопротивления потоку воздуха. После установки стрелки газометра на нуль отводят фиксатор штока воздухозаборного устройства и после рывка штока его отпускают. По окончании движения стрелки газометра записывают его показание.

Основную относительную погрешность дозируемых объемов рассчитывают по формуле:

$$\sigma = (V_г - V)\ 100/V,$$

где $V_г$ — показание тарировочного газометра, мл; V — объем воздуха, указанный на штоке, мл.

Погрешность воздухозаборного устройства на каждой поверяемой точке определяют не менее 2 раз. Погрешность не должна превышать $\pm 5\%$.

Для измерения объемов воздуха при градуировке и поверке воздухозаборного устройства газоанализатора типа УГ-2 предназначен тарировочный газометр типа ГТ-1 [320]. Принцип действия газометра основан на измерении с помощью отсчетного механизма степени погружения цилиндрического колокола в за-

творную жидкость при отборе из него различных объемов воздуха. Влияние потери массы колокола по мере его погружения в затворную жидкость компенсируется применением профилированного кулачка, на котором подвешен противовес.

Основные технические характеристики газометра: газометр обеспечивает измерение объемов воздуха от 50 до 1000 мл по шкале с ценой деления 2 мл; относительная основная погрешность газометра не более $\pm 1{,}5\%$ от измеряемой величины в интервале от 100 до 1000 мл и не более $\pm 2\%$ в интервале от 50 до 100 мл; для обеспечения правильности показаний газометра в качестве затворной жидкости используют трансформаторное масло марки ТК ГОСТ 982—68; габариты не более $605 \times 260 \times 165$ мм, масса снаряженного прибора не более 6,2 кг.

Тарировочный газометр ГТ-1 выпускает Черкасский завод химических реактивов. Принципиальная схема газометра представлена на рис. 7.6. Газометр смонтирован на плате *6*, снабженной двумя установочными винтами. Бак *4* из оргстекла крепится к плате трубкой *7*, проходящей через отверстие в дне бака и соединяющейся с краном *8*. Уплотнение соединения достигается тремя прокладками из маслостойкой резины. Винт крана *10* перекрывает канал, сообщающийся с трубкой *12*, предназначенной для установки газометра на нуль. Масло, случайно попавшее в канал, удаляется через отверстие, закрытое винтом *9*.

В масло, заполняющее бак, погружен открытым концом колокол *2*, внутри колокола установлены на кронштейнах три рычага, перемещающиеся по направляющей трубки *7* при движении колокола.

На плате с помощью двух стальных стоек установлена панель *1*, на которой смонтированы механизмы подвески колокола и отсчета объема воздуха. Колокол подвешен на леске, закрепленной вторым концом на шайбе, на одной оси с шайбой установлен профилированный кулачок *15*, к нему на леске подвешен противовес *13*.

При отборе воздуха через трубку колокол, погружаясь, поворачивает шайбу, а также шестерню, в зацеплении с которой находится малая шестерня с установленной на ее оси стрелкой. Шкала прибора круговая, один оборот стрелки соответствует объему воздуха 200 мл. В панели прибора имеется окно, в котором после полного оборота стрелки появляется число, показывающее объем отобранного воздуха с ценой деления в десятых долях литра (0,2; 0,4... и т.д.).

Государственную поверку газометра типа ГТ-1 проводят в соответствии с Методическими указаниями МУ162Х [321]. При проведении поверки должны соблюдаться следующие условия: температура окружающего воздуха $20 \pm 2°C$; относительная влажность окружающего воздуха от 45 до 90%; атмосферное давление

от 986 до 1039 гПа (740—780 мм рт. ст.). В воздухе помещения не должны содержаться газы и пары, могущие вызвать коррозию металлических частей прибора. Скорость отбора воздуха из газометра не должна превышать 2,5 л/мин (при этой скорости стрелка газометра совершает один оборот за 5 с).

Для проверки герметичности системы, подводящей воздух, используют установку, показанную на рис. 7.7. Закрывают резиновой пробкой трубку *2*, закрывают кран *3*, подсоединяют к входному патрубку *4* мановакуумметр типа МВ-160 с погрешностью измерения ±2 мм вод. ст. Создают в системе разрежение 9,8 гПа (100 мм вод. ст.). Если в течение 5 мин показания мановакуумметра остались без изменения, газовая система герметична.

Для проверки балансировки подвижной системы газометр, заполненный затворной жидкостью, устанавливают на нуль. Проверяют правильность совмещения стрелки газометра ГТ-1 с нулевыми рисками на измерительной шкале и подвижном диске. При открытом входном патрубке и несмоченном затворной жидкостью колоколе стрелка прибора должна оставаться на нуле. При отклонении стрелки от нулевой отметки шкалы вправо подвешивают к противовесу груз, равный 1 г. Если при этом стрелка остается на нуле или отклоняется влево, балансировку прибора следует считать удовлетворительной. После полного погружения

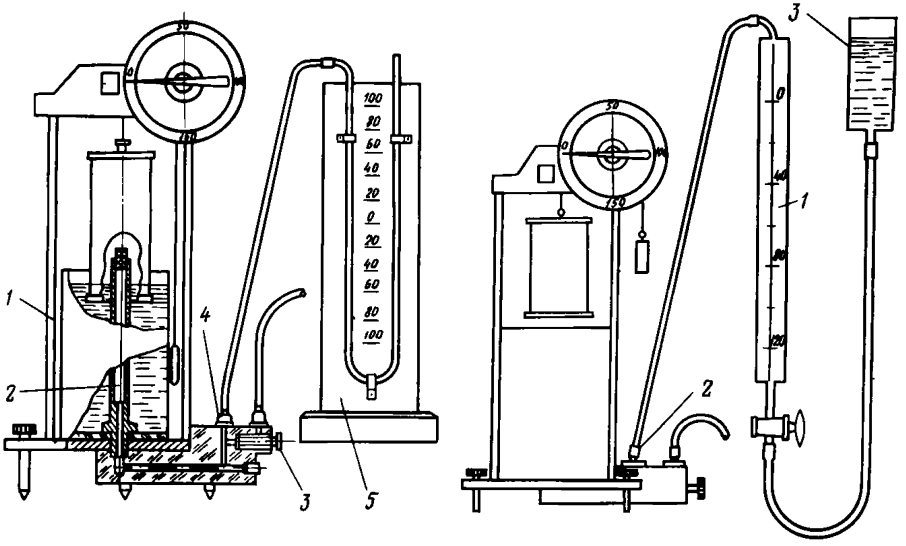


Рис. 7.7. Установка для проверки герметичности системы, подводящей воздух:
1 — газометр типа ГТ-1; *2* — трубка; *3* — кран; *4* — патрубок; *5* — мановакуумметр

Рис. 7.8. Схема проверки показаний газометра ГТ-1:
1 — бюретка; *2* — патрубок; *3* — уравнительный сосуд

колокола в затворную жидкость и установки прибора на нуль допускается увеличение разбалансировки до 3 г.

Для определения основной относительной погрешности показаний входной патрубок *2* (рис. 7.8) газометра подсоединяют к бюретке вместимостью 100 мл. К крану бюретки подсоединяют уравнительный сосуд *3*, наполненный дистиллированной водой. Открыв кран бюретки, заполняют ее водой и закрывают кран. Затем открывают кран бюретки и, опуская уравнительный сосуд, отбирают последовательно 50; 75 и 100 мл воды, отсчитывая каждый раз показания газометра. Аналогично проверяют последовательно другие точки шкалы, используя при этом мерные колбы вместимостью 250, 500 и 1000 мл.

Основную относительную погрешность σ показаний газометра рассчитывают по формуле:

$$\sigma=(V_г-V)\ 100/V,$$

где $V_г$— показания газометра ГТ-1, мл; V — объем воздуха, отбираемый из газометра с помощью бюретки или колб, мл.

Основная относительная погрешность объемов в интервале от 50 до 100 мл должна быть не более ±2%, а от 100 до 1000 мл — не более ±1,5%.

7.3.3. Ручной поршневой насос Китагавы [307]

В качестве воздухозаборного устройства для индикаторных трубок используют ручной поршневой насос (рис. 7.9). Массивный латунный поршень *1* перемещается внутри легкого металлического цилиндра *2*, обеспечивая воздухонепроницаемое уплотнение даже при перепаде давления до 101,3 кПа. Регулирующий жиклер *3* из нержавеющей стали расположен в соединительном патрубке *4*. Он обеспечивает пропускание воздуха через индикаторные трубки со стабильной и оптимальной скоростью. Одноходовой обратный клапан *5* обеспечивает быстрое вытеснение воздуха из насоса после отбора пробы и приведение прибора в рабочее положение без отсоединения от него индикаторной трубки. Пластмассовый корпус *6* защищает стенки насоса от по-

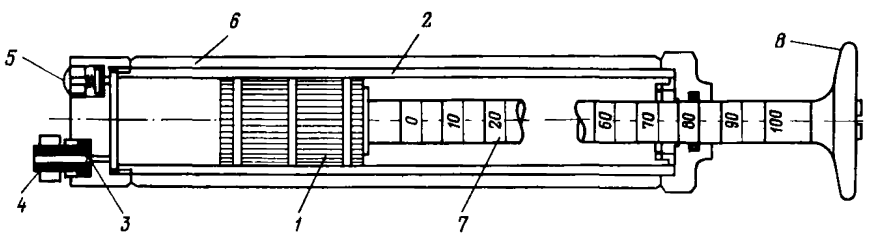


Рис. 7.9. Ручной поршневой насос Китагавы:

1 — поршень латунный; *2* — цилиндр; *3* — жиклер; *4* — соединительный патрубок; *5* — обратный клапан; *6* — корпус; *7* — шток поршня; *8* — рукоятка

вреждений при случайном ударе или падении. На штоке поршня *7* нанесена шкала отбираемых объемов воздуха от 0 до 100 мл через каждые 10 мл, что обеспечивает воспроизводимый объем пробы. Насос приводят в рабочее положение с помощью рукоятки *8*.

Аналогичный ручной поршневой насос типа «Хигитест БПП-2» к индикаторным трубкам выпускается в Болгарии [322]. Он имеет устройство для отсчета ходов (от 1 до 10), что исключает возможность возникновения ошибок из-за неправильного отсчета его ходов.

Поршневые насосы входят также в комплекты приборов химической разведки для быстрого обнаружения в полевых условиях с помощью индикаторных трубок паров отравляющих веществ в воздухе.

7.4. ГАЗООПРЕДЕЛИТЕЛИ ХИМИЧЕСКИЕ ГХ-М [306]

Газоопределитель химический типа ГХ-М представляет собой портативный прибор ручного действия, предназначенный для экспрессного количественного определения вредных газов в рудничной атмосфере. Газоопределитель состоит из индикаторных трубок и мехового аспиратора типа АМ для пропускания воздуха через трубки.

Принцип действия прибора основан на цветной реакции, происходящей между анализируемым газом и соответствующим реагентом, нанесенным на силикагель. Длина окрашенного слоя пропорциональна определяемой концентрации.

Промышленность выпускает химические газоопределители нескольких типов: ГХ-М CO-0,25 и ГХ-М CO-5 для определения оксида углерода; ГХ-М CO_2-2; ГХ-М CO_2-15 и ГХ-М CO_2-50 для определения диоксида углерода; ГХ-М SO_2-0,007 для определения диоксида серы; ГХ-М H_2S-0,0066 для определения сероводорода; ГХ-М $NO+NO_2$-0,005 для определения оксидов азота; ГХ-М O_2-21 для определения кислорода.

Каждый газоопределитель состоит из соответствующей индикаторной трубки (CO-0,25; CO-5; CO_2-2; CO_2-15; CO_2-50; SO_2-0,007; H_2S-0,0066; $NO+NO_2$-0,005; O_2-21) и аспиратора АМ-5, служащего для пропускания исследуемой газовой смеси через трубки. Дополнительно в состав газоопределителей ГХ-М CO-0,25 и ГХ-М CO-5 входит защитная трубка ТП, предназначенная для улавливания углеводородов из газовой пробы.

Методы определения газовых компонентов рудничной атмосферы газоопределителями специфичны. В присутствии тяжелых углеводородов (пропана и бутана) измерение содержания оксида углерода газоопределителями ГХ-М CO-0,25 и ГХ-М CO-5 необходимо выполнять с использованием защитной трубки ТП.

Газоопределители могут эксплуатироваться при следующих

температурах: ГХ-М CO-0,25 — от 0 до 35°С; ГХ-М CO-5 — от —10 до 50°С; ГХ-М $NO+NO_2$-0,005; ГХ-М SO_2-0,007; ГХ-М H_2S-0,0066 — от 5 до 35°С; ГХ-М CO_2-2— от 10 до 35°С; ГХ-М CO_2-15 — от 5 до 40°С; ГХ-М CO_2-50 от 5 до 50°С; ГХ-М O_2-21 — от 0 до 50°С.

Технические параметры и характеристики газоопределителей приведены в табл. 7.2.

В качестве индикаторных трубок используют стеклянные трубки длиной 125 мм (для кислорода — 242 мм) с наружным диаметром 7; 8,2 и 8,9 мм. Их заполняют индикаторным порошком и запаивают с двух сторон в заводских условиях. Наполнитель в трубках плотно удерживается фиксирующими фильтрами — прокладками. Перед отбором пробы воздуха концы индикаторной трубки отламывают с помощью проушины, имеющейся на аспираторе. На поверхности трубок красками нанесены формула определяемого вещества, измерительная шкала и стрелка, указывающая направление движения воздуха через трубку при отборе пробы аспиратором.

Ме́ховой аспиратор (см. рис. 7.1) действует по принципу ручного сильфонного насоса. Всасывание воздуха осуществляется камерой сильфона за счет действия предварительно сжатых рукой пружин, расположенных внутри сильфона, и выброса воздуха из камеры через клапан. На верхней торцевой стороне аспиратора расположено гнездо для герметичного подключения индикаторной трубки и приспособление для отламывания ее концов.

Проверку объема рабочего хода аспиратора и герметичности последнего проводят перед началом эксплуатации, не реже одного раза в месяц в процессе эксплуатации.

Оперативную проверку герметичности аспиратора выполняют, выдерживая 5 мин сжатый до упора аспиратор со вставленной в гнездо не вскрытой индикаторной трубкой. Если высота сжатого сильфона не изменилась, аспиратор считают герметичным.

Для проведения анализа вынимают из футляра нужную трубку, отламывают оба ее конца с помощью отверстия в подвеске аспиратора так, чтобы не нарушить положения фильтра-прокладки и слоя индикаторной массы, вставляют трубку в гнездо аспиратора стрелкой к последнему и пропускают через нее необходимый объем газовой смеси, сделав соответствующее число ходов аспиратора. Для выполнения одного хода аспиратора сжимают одной или двумя руками сильфон аспиратора до упора и затем отпускают его до полного раскрытия, т.е. полного натяжения регулирующих цепочек и резкого смещения рычага, открывающего клапан.

По длине изменившего окраску слоя индикаторной массы определяют по шкале на трубке или на футляре содержание контролируемого компонента в исследуемой газовой смеси. Если

Таблица 7.2. Характеристики газоопределителей

Характеристика, параметр	Норма для газоопределителей									
	ГХ-М CO-0,25	ГХ-М CO-5	ГХ-М CO_2-2	ГХ-М CO_2-15	ГХ-М CO_2-50	ГХ-М SO_2-0,007	ГХ-М H_2S-0,0066	ГХ-М NO+NO_2-0,005	ГХ-М O_2-21	Трубка защитная ТП
Диапазон измерения объемной доли, %	0,0005—0,025 и 0,005—0,25	0,25—5,0	0,25—2,0	1—15	5—50	0,0002—0,007	0,0033—0,0066	0,0001—0,005	1—21	—
Предел допускаемой относительной основной погрешности, %	±25	±0,25*	±25	±20	±20	±25	±25	±25	±10	—
Предел допускаемой относительной дополнительной погрешности при отклонении температуры окружающей среды от нормальной на каждые ±10°С, %	±12,5	±7,5	±12,5	±10	±10	±12,5	±12,5	±12,5	±5	—
Объем исследуемой газовой пробы, $см^3$	1000±50 или 100±5	100±5	200±10	100±5	100±±50	1000±50	1000±50	1000±50	100±5	—
Время пропускания (100±5) $см^3$ газовой пробы через трубку, с, не более	15	35	60	60	60	20	15	25	60	4
Габариты трубок, мм:										
длина	125±3	125±3	125±3	125±3	125±3	125±3	125±3	125±3	242±3	125±3
диаметр	6,9±0,3	6,9±0,3	6,9±0,3	6,9±±0,3	8,8±±0,6	6,9±0,3	6,9±0,3	6,9±0,3	8,8±±0,6	6,9±±0,3
Масса одного футляра с трубками, кг, не более	0,18	0,18	0,18	0,18	0,14	0,18	0,18	0,18	0,25	0,14

*В интервале измеряемых объемных долей 0,25—2,0%.

граница прореагировавшего слоя неровная, учитывают среднее значение длины.

Химические газоопределители ГХ-М серийно выпускает ВНПО «Респиратор» (г. Донецк).

Определение оксида углерода в воздухе. Метод предназначен для измерения концентрации оксида углерода в рудничном воздухе в пределах от 6,25 до 62,5· 10^3 мг/м^3 (или объемной доли от 0,0005 до 5,0%). При этом используют газоопределители ГХ-М СО-0,25 и ГХ-М СО-5. Данный метод применяют для определения оксида углерода в воздуха рабочей зоны предприятий различных отраслей промышленности, требованиям которых он удовлетворяет. Он основан на окислении оксида углерода иодатом калия в кислой среде с образованием продуктов реакции от зеленого до темно-коричневого цвета в зависимости от содержания оксида углерода в исследуемой газовой смеси.

Отбор пробы воздуха и определение содержания оксида углерода в воздухе с помощью индикаторной трубки и аспиратора проводят следующим образом. В месте отбора пробы воздуха вскрывают индикаторную трубку СО-0,25, отломав оба ее конца с помощью приспособления, имеющегося в аспираторе, так, чтобы не нарушать прокладку и слой порошка. Трубку плотно вставляют в гнездо аспиратора так, чтобы стрелка была направлена к аспиратору. Аспиратор приводят в действие, сжимая сильфон до упора, а затем отпуская его. Конец всасывания определяют по натяжению ремешка. Если после одного хода аспиратора окраска в трубке не появилась или не достигла второго деления шкалы, то делают еще 9 сжатий аспиратора, т.е. пропускают через трубку 100 см^3 исследуемой газовой смеси.

Объемную долю оксида углерода определяют, разделив цифру, соответствующую делению шкалы, до которой окрасился индикаторный порошок, на 100 или 1000 в зависимости от пропущенного объема смеси. Если содержание оксида углерода в объемных долях в воздухе превышает 0,25%, то используют индикаторную трубку СО-5. Для пересчета содержания оксида углерода из объемных долей (в %) в мг/м^3 используют данные табл. 7.3.

При наличии в исследуемой среде тяжелых углеводородов (пропана и бутана) концентрацию оксида углерода измеряют с помощью защитной трубки ТП. Для этого вынимают защитную трубку из футляра, отламывают оба ее конца с помощью отверстия в подвеске аспиратора и подключают к нему. Пропускают через защитную трубку 100 см^3 исследуемой газовой смеси, затем отключают аспиратор и соединяют защитную трубку посредством резиновой трубки с предварительно вскрытой индикаторной трубкой СО-0,25 или СО-5. Последнюю вставляют по направлению стрелки в гнездо аспиратора и измеряют концентрацию оксида углерода в воздухе.

Таблица 7.3. Содержание оксида углерода

Объемная доля, %	мг/м³	Объемная доля, %	мг/м³
0,0005	6,25	0,075	$93,7 \cdot 10$
0,0010	12,5	0,10	$12,5 \cdot 10^2$
0,0020	25,0	0,15	$18,7 \cdot 10^2$
0,0035	43,7	0,20	$25,0 \cdot 10^2$
0,0050	62,5	0,25	$31,2 \cdot 10^2$
0,0075	93,7	0,50	$62,5 \cdot 10^2$
0,010	$12,5 \cdot 10$	1,0	$12,5 \cdot 10^3$
0,015	$18,7 \cdot 10$	2,0	$25,0 \cdot 10^3$
0,020	$25,0 \cdot 10$	3,0	$37,5 \cdot 10^3$
0,025	$31,2 \cdot 10$	4,0	$50,0 \cdot 10^3$
0,035	$43,7 \cdot 10$	5,0	$62,5 \cdot 10^3$
0,050	$62,5 \cdot 10$		

Определение диоксида углерода в воздухе. Метод предназначен для измерения концентрации диоксида углерода в рудничном воздухе в пределах объемной доли от 0,25 до 2,0% (ГХ-М CO_2-2), от 1 до 15% (ГХ-М CO_2-15) и от 5 до 50% (ГХ-М CO_2-50). Он основан на взаимодействии диоксида углерода с щелочным реагентом и изменении цвета индикатора из синесиреневого в белый. Для выполнения анализа диоксида углерода в воздухе используют необходимую трубку с соответствующим индексом и проводят операции, аналогичные описанным выше.

Определение кислорода в воздухе. Метод предназначен для измерения концентрации кислорода в рудничном воздухе в пределах объемной доли от 1 до 21% (ГХ-М O_2-21). Он основан на окислении кислородом хлорида хрома(II) в соединении хрома(III) с переходом окраски индикаторного порошка из голубого в зеленый цвет.

Для определения кислорода в воздухе проводят операции, аналогичные описанным выше.

Во избежание преждевременной отработки индикаторного порошка при работе с трубкой необходимо выполнять следующие требования. При вскрытии трубки сначала отламывают конец вблизи цифры 25, затем быстро вставляют трубку в гнездо аспиратора и отламывают второй конец. Ьыстро сжимают аспиратор и после пропускания исследуемой газовой смеси через трубку тотчас же по шкале определяют концентрацию кислорода.

Определение оксидов азота в воздухе. Метод предназначен для измерения концентрации оксидов азота ($NO+NO_2$) в рудничном воздухе в пределах от 2,05 до 102,6 мг/м³ (или объемной доли от 0,0001 до 0,005%). При этом используют газоопределитель ГХ-М $NO+NO_2$-0,005. Он основан на последовательном окислении оксида азота до диоксида перманганатом калия в кислой среде и окислении иодида калия диоксидом азота с образованием иодокрахмального комплекса синего цвета.

Таблица 7.4. Содержание $NO+NO_2$

Объемная доля, %	мг/м³ в пересчете на NO_2	Объемная доля, %	мг/м³ в пересчете на NO_2
0,00010	2,05	0,00150	30,8
0,00020	4,1	0,00200	41,0
0,00035	7,2	0,00300	61,6
0,00050	10,3	0,00400	82,1
0,00075	15,4	0,00500	102,6
0,00100	20,5		

Если после одного хода аспиратора окраска в трубке не появилась или не достигла второго деления шкалы, то делают еще 9 ходов аспиратора, т.е. пропускают через трубку 1000 см³ смеси.

Содержание оксидов азота определяют по градуировочной шкале на трубке или футляре, разделив цифру, соответствующую делению шкалы, до которой окрасился индикаторный порошок, на 10 000.

Для пересчета содержания оксидов азота с объемных долей (в %) в мг/м³ используют данные табл. 7.4.

Если необходимо раздельно определить содержание оксидов азота, то сначала определяют их суммарное содержание, а затем содержание диоксида азота. Для этого берут вторую индикаторную трубку, отламывают оба ее конца и вставляют в аспиратор по направлению стрелки с обозначением NO_2. Определяют содержание диоксида азота по методике, совместив начало окрашенного слоя с нулевым делением шкалы на футляре.

Содержание NO определяют как разницу между суммарным содержанием оксидов азота и содержанием диоксида азота.

Для получения более достоверных данных при раздельном определении содержания оксидов азота измерение следует выполнять одновременно двумя трубками с отбором пробы из одной точки с помощью тройника. Для этого подключают индикаторные трубки одним концом к отводам тройника, а другим — к аспираторам.

Определение диоксида серы. Метод предназначен для измерения концентрации диоксида серы в рудничном воздухе в пределах от 5,70 до 200,0 мг/м³ (или объемной доли от 0,00020 до 0,007%). При этом используют газоопределитель ГХ-М SO_2-0,007. Он основан на окислении диоксида серы иодом в присутствии крахмала с изменением цвета индикаторного порошка из серо-синего в белый.

Если после одного хода аспиратора обеспеченный слой индикаторного порошка в трубке не достиг второго деления шкалы, то делают еще 9 ходов аспиратора, т.е. пропускают через трубку 1000 см³ смеси.

Таблица 7.5. Содержание диоксида серы

Объемная доля, %	мг/м³	Объемная доля, %	мг/м³
0,00020	5,70	0,00200	57,00
0,00050	14,25	0,00350	100,00
0,00100	28,50	0,00500	142,50
0,00150	42,75	0,00700	200,00

Таблица 7.6. Содержание сероводорода

Объемная доля, %	мг/м³	Объемная доля, %	мг/м³
0,00030	4,6	0,00350	53,2
0,00060	9,1	0,00400	60,7
0,00100	15,2	0,00450	68,4
0,00150	22,8	0,00550	85,2
0,00200	30,3	0,00600	91,0
0,00250	38,0	0,00660	100,0

Содержание диоксида серы определяют по градуировочной шкале на трубке или футляре, разделив цифру, соответствующую делению шкалы, до которого обесцветился индикаторный порошок, на 10 000.

Для пересчета содержания диоксида серы из объемных долей (в %) в мг/м³ используют данные табл. 7.5.

Определение сероводорода. Метод предназначен для измерения концентрации сероводорода в рудничном воздухе в пределах от 4,6 до 100,0 мг/м³ (или объемной доли от 0,00030 до 0,00660%). При этом используют газоопределитель ГХ-М H_2S-0,0066. Он основан на образовании сульфида тяжелого металла с переходом окраски индикаторного порошка из белой в коричневую.

Если после одного хода аспиратора окраска в трубке не появилась или не достигла второго деления шкалы, то делают еще 9 ходов аспиратора, т.е. пропускают через трубку 1000 см³ смеси.

Содержание сероводорода определяют по шкале на трубке или футляре, разделив цифру, соответствующую делению шкалы, до которого окрасился индикаторный порошок, на 10 000.

Для пересчета содержания сероводорода из объемных долей (в %) в мг/м³ используют данные табл. 7.6.

7.5. ГАЗОАНАЛИЗАТОР УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ПЕРЕНОСНОЙ УГ-2 [318]

Газоанализатор универсальный УГ-2 предназначен для измерения концентраций вредных газов и паров в воздухе рабочей зоны производственных помещений [298, 305, 318]. Принцип работы газоанализатора основан на изменении окраски слоя ин-

Таблица 7.7. Характеристика газоанализатора УГ-2

Определяемый газ (пар)	Пропускаемый объем воздуха, $см^3$	Пределы измерения, $мг/м^3$	Продолжительность хода штока до защелкивания, с	Продолжительность пропускания воздуха, с
Азота оксиды	300	2,5—50	220—300	420
Аммиак	200	2,5—30	30—60	120
	100	20—100	4—10	40
Ацетилен	300	50—1400	260—300	420
Ацетон	300	100—2000	180—240	420
Бензин	300	50—1000	200—230	420
Бензол	400×3	5—25	180—240	360×3
Ксилол	300	25—500	100—132	240
Серы диоксид	300	5—30	110—160	300
	100	20—120	15—45	60
Сероводород	300	5—30	140—200	300
	100	20—200	10—30	60
Толуол	300	25—500	200—230	420
Углеводороды нефти	300	100—1500	200—230	420
Углерода оксид	200	5—120	180—240	420
Хлор	300	0,5—15,0	150 — 240	300
Этиловый эфир	400	100—3000	405—435	600

дикаторного порошка в индикаторной трубке после пропускания через нее воздухозаборным устройством исследуемого воздуха рабочей зоны. Длина окрашенного слоя индикаторного порошка в трубке пропорциональна концентрации анализируемого газа в воздухе, ее измеряют по шкале, градуированной в $мг/м^3$.

Условия эксплуатации газоанализатора: температура окружающего воздуха от 10 до 30°С, при измерении концентрации диоксида серы — от 15 до 30°С, при измерении концентрации ацетона с поглотительной трубкой — от 15 до 30°С и без поглотительной трубки — от 10 до 25°С, относительная влажность воздуха не более 90%, атмосферное давление от 90 до 104 кПа (от 680 до 780 мм рт.ст.), массовая доля пыли не более 40 $мг/м^3$.

Основная относительная погрешность результата измерения концентрации вредных веществ в воздухе газоанализатором УГ-2 до 1 ПДК не превышает ±60%, в интервале от 1 до 2 ПДК — ±35% и свыше 2 ПДК — ±25%.

Основные параметры работы газоанализатора УГ-2 приведены в табл. 7.7.

Окраска индикаторных порошков после воздействия измеряемых компонентов, улавливаемая и мешающая определению примесей, указана в табл. 7.8.

Газоанализатор УГ-2 состоит из воздухозаборного устройства (см. рис. 7.4), измерительных шкал, штока, образцов индикаторных трубок и фильтрующих патронов, запаянных ампул с индикаторными порошками и набора других принадлежностей, необходимых для приготовления индикаторных трубок и фильтрующих патронов.

Таблица 7.8. Характеристика работы трубок с индикаторным порошком

Определяемый газ (пар)	Окраска индикаторного порошка после воздействия определяемого газа (пара)	Газ (пар), улавливаемый фильтрующим патроном	Газ (пар), мешающий определению	Показатель отработки патрона
Азота оксиды	Красная	—	Галогены (хлор, бром, иод), озон в концентрациях свыше 10 ПДК	—
Аммиак	Синяя	—	Пары кислот, щелочей и аминов	—
Ацетилен	Светло-коричневая	Сероводород, фосфин, силан, аммиак, пары ацетона и воды	—	Расплывшиеся от увлажнения зерна поглотителя № 1, желто-оранжевая или малиновая окраска поглотителя № 4
Ацетон	Желтая	Диоксид серы, пары уксусной кислоты, уксусного ангидрида, хлороводородной кислоты в концентрациях до 10 ПДК	Пары кетонов и сложных эфиров, уксусного ангидрида, уксусной кислоты, диоксида серы, хлороводородной кислоты в концентрациях свыше 10 ПДК	Поглотительная трубка, пригодная для проведения только одного анализа
Бензин	Светло-коричневая	Непредельные углеводороды, пары воды и ароматических углеводородов	—	Темно-серая окраска поглотителя № 3 длиной до 8 мм
Бензол	Серо-бежевая	Пары воды	Пары углеводородов жирного и ароматического рядов	Расплывшиеся от увлажнения зерна поглотителя № 1
Ксилол	Красно-фиолетовая	Пары воды	Пары углеводородов жирного и ароматического рядов	То же
Серы диоксид	Белая	Сероводород, аммиак, диоксид азота, туман серной кислоты, пары воды	—	Темно-голубая окраска поглотителя № 8 длиной более 5 мм

Продолжение табл. 7.8

Определяемый газ (пар)	Окраска индикаторного порошка после воздействия определяемого газа (пара)	Газ (пар), улавливаемый фильтрующим патроном	Газ (пар), мешающий определению	Показатель отработки патрона
Сероводород	Коричневая	—	Меркаптаны	—
Толуол	Темно-коричневая	Пары воды	Пары углеводородов жирного и ароматического рядов	Расплывшиеся от увлажнения зерна поглотителя № 1
Углеводороды нефти	Светло-коричневая	Непредельные углеводороды, пары воды и ароматические углеводороды	—	Темно-серая окраска поглотителя № 3 длиной до 8 мм
Углерода оксид	Коричневая (кольцо)	Ацетилен, этилен, метан, смесь бутана и пропана, оксиды азота, хлор, диоксид серы, водород, пары бензина, бензола и его гомологов, воды, ацетона, муравьиной кислоты, формальдегида, этанола и метанола, дихлорэтана, сероуглерода	Пары карбонилов металлов	Желто-оранжевая или малиновая окраска поглотителя № 4, серо-желтая или желто-коричневая окраска поглотителя № 6 длиной до 5 мм
Хлор	Красная	—	Пары брома, иода, окислителей и хлораминов	—
Эфир этиловый	Зеленая	Пары воды, этанола, органических кислот, фенола	—	Расплывшиеся от увлажнения зерна поглотителя № 1, зеленое кольцо в начальной части индикаторной трубки

В зависимости от пределов измерений на каждый определяемый пар (газ) имеются одна или две шкалы. В основу построения измерительных шкал положены градуировочные кривые, выражающие зависимость длины изменившего окраску слоя порошка в индикаторной трубке от концентрации анализируемого вещества. С целью получения этих данных создают контрольные смеси анализируемого вещества с воздухом и количественно определяют его содержание с помощью прибора УГ-2.

В комплект поставки газоанализатора УГ-2 входят воздухозаборное устройство, комплекты индикаторных средств (КИС УГ-2) и паспорт.

7.5.1. Комплекты индикаторных средств

КИС УГ-2 на азота оксиды предназначен для измерения концентрации оксида, диоксида азота и их суммы в воздухе рабочей зоны газоанализатором УГ-2 в пределах от 2,5 до 50 мг/м^3.

В комплект поставки КИС УГ-2 на азота оксиды входят 20 ампул с индикаторным порошком, 10 ампул с окислителем, 5 ампул с поглотителем № 5 и набор принадлежностей для изготовления индикаторных и вспомогательных трубок. Масса индикаторного порошка в ампуле 4 ± 1 г.

Индикаторный порошок состоит из активного силикагеля марки КСКГ фракции 0,16—0,24 мм, пропитанного индикаторным раствором, который готовят с использованием этанола, уксусной кислоты, *о*-дианизидина и дистиллированной воды. Индикаторный порошок белого цвета, после воздействия оксидов азота окрашивается в красный цвет.

Окислитель представляет собой активный силикагель марки КСКГ фракции 0,16—0,24 мм, пропитанный раствором, содержащим перманганат калия, ортофосфорную кислоту и дистиллированную воду.

Поглотитель № 5 — активный силикагель марки КСКГ фракции 0,16—0,24 мм, пропитанный раствором карбоната натрия и дифениламином.

Гарантийный срок КИС УГ-2 на оксиды азота — 16 мес. со времени изготовления.

КИС УГ-2 на аммиак предназначен для измерения концентрации аммиака в воздухе рабочей зоны газоанализатором УГ-2 в пределах от 2,5 до 30 мг/м^3 и от 20 до 100 мг/м^3. В комплект поставки КИС УГ-2 на аммиак входят 20 ампул с индикаторным порошком и набор принадлежностей для изготовления трубок. Масса индикаторного порошка в ампуле 7 ± 1 г.

Индикаторный порошок состоит из дробленого фарфора фракции 0,24—0,40 мм, пропитанного индикаторным раствором, содержащим бромфеноловый синий и этанол. Индикаторный по-

рошок оранжевого цвета с розоватым оттенком, после воздействия аммиака окрашивается в синий цвет.

Гарантийный срок КИС УГ-2 на аммиак 8 мес. со времени изготовления.

КИС УГ-2 на ацетилен предназначен для измерения концентрации ацетилена в воздухе рабочей зоны газоанализатором УГ-2 в пределах от 50 до 1400 мг/м^3.

Для улавливания сероводорода, фосфина, силана, аммиака, паров ацетона и воды применяют фильтрующий патрон.

В комплект поставки КИС УГ-2 на ацетилен входят 20 ампул с индикаторным порошком, 4 ампулы с поглотителем № 1, 6 ампул с поглотителем № 4 и набор принадлежностей для изготовления индикаторных и вспомогательных трубок. Масса индикаторного порошка в ампуле 5 ± 1 г.

Индикаторный порошок состоит из активного силикагеля КСКГ фракции 0,16—0,25 мм, пропитанного индикаторным раствором, содержащим иодат калия и серную кислоту. Индикаторный порошок белого цвета, после воздействия ацетилена окрашивается в светло-коричневый цвет.

Поглотитель № 1 представляет собой обезвоженный хлорид кальция фракции 1,0—2,5 мм. Поглотитель № 4 — активный силикагель марки КСКГ фракции 0,4—0,6 мм, пропитанный раствором, содержащим оксид хрома (VI), дистиллированную воду и серную кислоту.

Гарантийный срок КИС УГ-2 на ацетилен — 2 года со времени изготовления.

КИС УГ-2 на ацетон предназначен для измерения концентрации ацетона в воздухе рабочей зоны газоанализатором УГ-2 в пределах от 100 до 2000 мг/м^3.

Для улавливания паров уксусной кислоты, уксусного ангидрида, хлороводородной кислоты, диоксида серы в концентрациях, не превышающих 10 ПДК, применяют поглотительную трубку.

В комплект поставки КИС УГ-2 на ацетон входят 20 ампул с индикаторным порошком, 10 ампул с поглотителем № 9 и набор принадлежностей для изготовления индикаторных и вспомогательных трубок. Масса индикаторного порошка в ампуле 4 ± 1 г.

Индикаторный порошок состоит из активного силикагеля КСКГ фракции 0,16—0,26 мм, пропитанного индикаторным раствором, который готовят с применением гидрохлорида гидроксиламина, этанола, сульфата гидразина, бромфенолового синего, гидроксида натрия и дистиллированной воды. Индикаторный порошок синего цвета, после воздействия ацетона окрашивается в желтый цвет.

Поглотитель № 9 представляет собой активный силикагель КСКГ фракции 0,16—0,25 мм, пропитанный индикаторным раствором, который готовят из раствора метилового оранжевого в

этаноле и раствора карбоната натрия в дистиллированной воде.

Гарантийный срок КИС УГ-2 на ацетон — 10 мес. со времени изготовления.

КИС УГ-2 на бензин предназначен для измерения концентрации бензина в воздухе рабочей зоны газоанализатором УГ-2 в пределах от 50 до 1000 мг/м^3.

Для улавливания паров воды, ароматических и непредельных углеводородов применяют фильтрующий патрон.

В комплект поставки КИС УГ-2 на бензин входят 20 ампул с индикаторным порошком, 4 ампулы с поглотителем № 2, 4 ампулы с поглотителем № 3 и набор принадлежностей для изготовления индикаторных и вспомогательных трубок. Масса индикаторного порошка в ампуле 5±1 г.

Индикаторный порошок состоит из активного силикагеля марки КСКГ фракции 0,16—0,24 мм, пропитанного индикаторным раствором, содержащим иодат калия и серную кислоту. Индикаторный порошок белого цвета после воздействия паров бензина окрашивается в светло-коричневый цвет.

Поглотитель № 2 представляет собой легковесный теплоизоляционный шамот марки ШЛ-0,4 фракции 0,8—1,6 мм, пропитанный раствором оксида ртути в серной кислоте.

Поглотитель № 3 — легковесный теплоизоляционный шамот марки ШЛ-0,4 фракции 0,8—1,6 мм, пропитанный раствором нитрата серебра в серной кислоте.

Гарантийный срок КИС УГ-2 на бензин — 2 года со времени изготовления.

КИС УГ-2 на бензол предназначен для измерения концентрации бензола в воздухе рабочей зоны газоанализатором УГ-2 в пределах от 2 до 25 мг/м^3.

Для улавливания паров воды в воздухе применяют фильтрующий патрон.

В комплект поставки КИС УГ-2 на бензол входят 20 ампул с индикаторным порошком, 10 ампул с поглотителем № 1 и набор принадлежностей для изготовления индикаторных и вспомогательных трубок. Масса индикаторного порошка в ампуле 5±1 г.

Индикаторный порошок состоит из активного силикагеля КСКГ фракции 0,16—0,24 мм, пропитанного индикаторным раствором, содержащим иодат калия и серную кислоту. Индикаторный порошок белого цвета после воздействия паров бензола окрашивается в светло-зеленый цвет.

Поглотитель № 1 представляет собой обезвоженный хлорид кальция фракции 1,0—2,5 мм.

Гарантийный срок КИС УГ-2 на бензол — 2 года со времени изготовления.

КИС УГ-2 на ксилол предназначен для измерения концентрации ксилола в воздухе рабочей зоны газоанализатором УГ-2 в пределах от 25 до 500 мг/м^3.

Для улавливания паров воды в воздухе применяют фильтрующий патрон.

В комплект поставки КИС УГ-2 на ксилол входят 20 ампул с индикаторным порошком, 10 ампул с поглотителем № 1 и набор принадлежностей для изготовления индикаторных и вспомогательных трубок. Масса индикаторного порошка в ампуле 6±1 г.

Индикаторный порошок состоит из активного силикагеля марки КСКГ фракции 0,24—0,31 мм, пропитанного индикаторным раствором, содержащим параформ и серную кислоту. Индикаторный порошок белого цвета после воздействия паров ксилола окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

Поглотитель № 1 представляет собой обезвоженный хлорид кальция фракции 1,0—2,5 мм.

Гарантийный срок КИС УГ-2 на ксилол — 1 год со времени изготовления.

КИС УГ-2 на серы диоксид предназначен для измерения концентрации серы диоксида в воздухе рабочей зоны газоанализатором УГ-2 в пределах от 5 до 30 мг/м^3 и от 20 до 120 мг/м^3.

Для улавливания сероводорода, аммиака, диоксида азота, тумана серной кислоты и паров воды применяют фильтрующий патрон.

В комплект поставки КИС УГ-2 на серы диоксид входят 20 ампул с индикаторным порошком, 10 ампул с поглотителем № 8 и набор принадлежностей для изготовления индикаторных и вспомогательных трубок. Масса индикаторного порошка в ампуле 4±1 г.

Индикаторный порошок состоит из активного силикагеля марки КСКГ фракции 0,24—0,31 мм, пропитанного раствором крахмала растворимого и иодида ртути в воде и индикаторным раствором, содержащим иодид калия в воде и иод металлический. Индикаторный порошок темно-серого цвета, после воздействия серы диоксида окрашивается в белый цвет.

Поглотитель № 8 представляет собой легковесный теплоизоляционный шамот марки ШЛ-0,4 фракции 0,8—1,6 мм, пропитанный водным раствором сульфата меди(II) и дифениламином.

Гарантийный срок КИС УГ-2 на серы диоксид — 8 мес. со времени изготовления.

КИС УГ-2 на сероводород предназначен для измерения концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны газоанализатором УГ-2 в пределах от 5 до 30 мг/м^3 и от 20 до 200 мг/м^3.

В комплект поставки КИС УГ-2 на сероводород входят 20 ампул с индикаторными порошками и набор принадлежностей для изготовления индикаторных и вспомогательных трубок. Масса индикаторного порошка в ампуле 4±1 г.

Индикаторный порошок состоит из активного силикагеля марки КСКГ фракции 0,24—0,31 мм, пропитанного индика-

торным раствором, который готовят с использованием ацетата свинца, уксусной кислоты и дистиллированной воды. Индикаторный порошок белого цвета, после воздействия сероводорода окрашивается в коричневый цвет.

Гарантийный срок КИС УГ-2 на сероводород — 20 мес. со времени изготовления.

КИС УГ-2 на толуол предназначен для измерения концентрации толуола в воздухе рабочей зоны газоанализатором УГ-2 в пределах от 25 до 500 мг/м^3.

Для улавливания паров воды в воздухе применяется фильтрующий патрон.

В комплект поставки КИС УГ-2 на толуол входят 20 ампул с индикаторным порошком, 10 ампул с поглотителем № 1 и набор принадлежностей для изготовления индикаторных и вспомогательных трубок. Масса индикаторного порошка в ампуле 5±1 г.

Индикаторный порошок состоит из активного силикагеля КСКГ фракции 0,16—0,24 мм, пропитанного индикаторным раствором, содержащим иодат калия и серную кислоту. Индикаторный порошок белого цвета, после воздействия паров толуола окрашивается в темно-коричневый цвет.

Поглотитель № 1 представляет собой обезвоженный хлорид кальция фракции 1,0—2,5 мм.

Гарантийный срок КИС УГ-2 на толуол — 2 года со времени изготовления.

КИС УГ-2 на пары углеводородов нефти предназначен для измерения концентрации углеводородов нефти в воздухе рабочей зоны газоанализатором УГ-2 в пределах от 100 до 1500 мг/м^3.

В комплект поставки КИС УГ-2 на углеводороды нефти входят 20 ампул с индикаторным порошком, 4 ампулы с поглотителем № 2, 4 ампулы с поглотителем № 3 и набор принадлежностей для изготовления индикаторных и вспомогательных трубок. Масса индикаторного порошка в ампуле должна быть 5±1 г.

Индикаторный порошок состоит из активного силикагеля КСКГ фракции 0,16—0,24 мм, пропитанного индикаторным раствором, содержащим иодат калия и серную кислоту. Индикаторный порошок белого цвета после воздействия паров углеводородов нефти окрашивается в светло-коричневый цвет.

Поглотитель № 2 представляет собой легковесный теплоизоляционный шамот марки ШЛ-0,4 фракции 0,8—1,6 мм, пропитанный раствором оксида ртути в серной кислоте.

Поглотитель № 3 — легковесный теплоизоляционный шамот марки 0,8—1,6 мм, пропитанный раствором нитрата серебра в серной кислоте.

Гарантийный срок КИС УГ-2 на углеводороды нефти — 2 года со времени изготовления.

КИС УГ-2 на углерода оксид предназначен для измерения

концентрации углерода оксида в воздухе рабочей зоны газоанализатором УГ-2 в пределах от 5 до 120 мг/м^3.

Для улавливания ацетилена, этилена, бензина, бензола и его гомологов, метана, смеси бутана и пропана, паров воды, ацетона, оксидов азота, хлора, муравьиной кислоты, формальдегида, этанола, метанола, дихлорэтана, сероуглерода, серы диоксида и водорода применяют фильтрующий патрон.

В комплект поставки КИС УГ-2 на углерода оксид входят 20 ампул с индикаторным порошком, 2 ампулы с поглотителем № 4, 2 ампулы с поглотителем № 6, 6 ампул с поглотителем № 7 и набор принадлежностей для изготовления индикаторных и вспомогательных трубок. Масса индикаторного порошка в ампуле 4±1 г.

Индикаторный порошок состоит из активного силикагеля марки КСКГ фракции 0,11—0,16 мм, пропитанного индикаторным раствором, содержащим иодат калия и серную кислоту. Индикаторный порошок белого цвета после воздействия оксида углерода окрашивается в коричневый цвет (кольцо).

Поглотитель № 4 представляет собой активный силикагель марки КСКГ фракции 0,4—0,6 мм, пропитанный раствором оксида хрома(VI) в серной кислоте.

Поглотитель № 6 — активный силикагель марки КСКГ фракции 0,4—0,6 мм, пропитанный раствором, состоящим из оксида ртути и серной кислоты.

Поглотитель № 7 — активный уголь КАД — иодный фракции 0,4—1,6 мм.

Гарантийный срок КИС УГ-2 на оксид углерода — 18 мес. со времени изготовления.

КИС УГ-2 на хлор предназначен для измерения концентрации хлора в воздухе рабочей зоны газоанализатором УГ-2 в пределах от 0,5 до 15 мг/м^3.

В комплект поставки КИС УГ-2 на хлор входят 20 ампул с индикаторным порошком и набор принадлежностей для изготовления индикаторных и вспомогательных трубок. Масса индикаторного порошка в ампуле 4±1 г.

Индикаторный порошок состоит из активного силикагеля КСКГ фракции 0,16—0,27 мм, пропитанного индикаторным раствором, который готовят с использованием флуоресцеина, гидроксида калия, карбоната калия, бромида калия и дистиллированной воды. Индикаторный порошок белого цвета, после воздействия хлора окрашивается в красный цвет.

Гарантийный срок КИС УГ-2 на хлор — 2 года со времени изготовления.

КИС УГ-2 на этиловый эфир предназначен для измерения концентрации этилового эфира в воздухе рабочей зоны газоанализатором УГ-2 в пределах от 100 до 3000 мг/м^3.

Для улавливания паров воды, этанола, органических кислот и фенола применяют фильтрующий патрон.

В комплект поставки КИС УГ-2 на этиловый эфир входят 20 ампул с индикаторным порошком, 4 ампулы с поглотителем № 1, 4 ампулы с поглотителем № 10, 2 ампулы с поглотителем № 11 и набор принадлежностей для изготовления индикаторных и вспомогательных трубок. Масса индикаторного порошка в ампуле 5±1 г.

Индикаторный порошок состоит из активного силикагеля марки КСКГ фракции 0,16—0,24 мм, пропитанного индикаторным раствором, который готовят с применением оксида хрома(VI), дистиллированной воды и серной кислоты. Индикаторный порошок оранжевого цвета, после воздействия паров этилового эфира окрашивается в зеленоватый цвет.

Поглотитель № 1 — обезвоженный хлорид кальция фракции 1,0—2,5 мм.

Поглотитель № 10 — смесь дробленого стекла НС-1 фракции 0,4—1,6 мм и оксида фосфора(V).

Поглотитель № 11 — гидроксид натрия фракции 1,0—2,5 мм.

Гарантийный срок КИС УГ-2 на этиловый эфир — 15 мес. со времени изготовления.

7.5.2. Подготовка и проведение анализа воздушной среды газоанализатором УГ-2

Для получения правильных результатов анализа при измерении концентраций вредных веществ необходимо выполнять требования, приведенные в паспорте газоанализатора универсального УГ-2 [318]. Перед началом работы необходимо изготовить индикаторные трубки, фильтрующие патроны и проверить герметичность воздухозаборного устройства.

Индикаторная трубка для определения концентрации вредного вещества в воздухе представляет собой стеклянную трубку длиной 90±2 мм с внутренним диаметром 2,5—2,6 мм, заполненную, в соответствии с инструкцией, индикаторным порошком. Перед изготовлением стеклянные индикаторные трубки моют хромовой смесью, водой и сушат при 120—130°С. Высушенные трубки хранят в эксикаторе.

В один конец трубки (рис. 7.10) вставляют стержень *2*, в противоположный конец трубки вкладывают тампон из ваты и штырек *8*, уплотняют вату с помощью стержня до 2—3 мм. Вынимают стержень и через воронку *3* в индикаторную трубку насыпают до края индикаторный порошок из ампулы *4*, вскрытой перед употреблением. Ампулу с оставшимся индикаторным порошком сразу же закрывают заглушкой *5* с резиновой трубкой *6* длиной 25 мм или оставшийся в ампуле индикаторный порошок пересыпают в пустую ампулу *7* и запаивают ее. Постуки-

вая по стенке трубки, удерживаемой вертикально, стержнем, уплотняют столбик индикаторного порошка и вкладывают второй тампон толщиной 2—3 мм. Длину уплотненного столбика индикаторного порошка контролируют длиной стержня от конца до нанесенной на нем отметки. Недостаточное уплотнение индикаторного порошка приводит к увеличению длины окрашенного столбика и размытости его границ. Правильность уплотнения индикаторного порошка в трубке контролируют продолжительностью хода штока до защелкивания. Если продолжительность хода штока до защелкивания меньше указанной на шкале, то индикаторный порошок уплотнен в трубке слабо, и наоборот.

Индикаторные трубки герметизируют колпачками из смеси парафина с полиэтиленом, опуская поочередно концы трубок в расплавленную смесь на 3—7 мм, и укладывают на штатив. Индикаторные трубки изготовляют в сухом, незагазованном, хорошо вентилируемом помещении. Во избежание длительного соприкосновения индикаторного порошка с воздухом трубки готовят партиями не более 10 шт. Для перезарядки отработанных индикаторных трубок с помощью стержня извлекают тампоны и высыпают использованный индикаторный порошок. Трубки моют и сушат для повторного использования, как указано выше.

Для изготовления поглотительной трубки КИС УГ-2 на ацетон в один конец стеклянной индикаторной трубки вкладывают тампон из ваты и уплотняют его до 2—3 мм. При помощи воронки насыпают из ампулы поглотитель № 9 слоем 9—11 мм. Слой уплотняют до 8—10 мм, постукивая по трубке стержнем. Вкладывают ватный тампон и уплотняют его до 2—3 мм. Трубки герметизируют и хранят в эксикаторе с хлоридом кальция.

Для изготовления фильтрующего патрона КИС УГ-2 на ацетилен в узкий конец патрона с двумя метками *2* (рис. 7.11) вкладывают тампон из ваты и уплотняют его до 4—5 мм. При помощи воронки насыпают через широкий конец патрона при легком и постоянном постукивании стержнем о стенку патрона поглотитель № 4 до второй метки, затем поглотитель № 1. Вкладывают тампон из ваты и уплотняют его до 4—5 мм. Оба конца фильтрующего патрона сразу закрывают заглушками с помощью резиновой трубки длиной 15—20 мм и хранят в эксикаторе с хлоридом кальция. Показателем отработки патрона по парам воды служит образование расплывшихся от увлажнения зерен хлорида кальция, по сероводороду, фосфину, силану, аммиаку и ацетону — появление блеклой окраски или изменение цвета оксида хрома(VI) до малинового.

Для изготовления фильтрующих патронов КИС УГ-2 на бензин и КИС УГ-2 на углеводороды нефти в узкий конец патрона с двумя метками *2* (см. рис. 7.11) вкладывают ватный там-

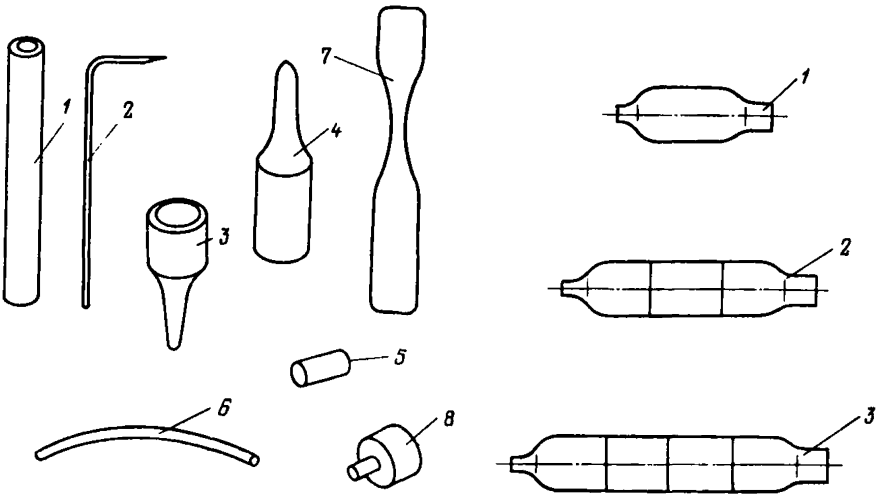


Рис. 7.10. Принадлежности к прибору УГ-2 для изготовления индикаторных трубок:

1 — стеклянная трубка; *2* — стержень; *3* — воронка; *4* — ампула с индикаторным порошком; *5* — заглушка; *6* — резиновая трубка; *7* — ампула; *8* — шпырек

Рис. 7.11. Фильтрующие патроны:

1 — патрон без меток; *2* — патрон с двумя метками; *3* — патрон с тремя метками

пон и уплотняют его до 4—5 мм. Затем насыпают поглотитель № 3 до второй метки, поглотитель № 2 и вкладывают тампон из ваты, соблюдая технологию изготовления патрона на ацетилен. Показателем отработки патрона служит изменение цвета до темно-серого.

Для изготовления фильтрующих патронов КИС УГ-2 на бензол, КИС УГ-2 на толуол и КИС УГ-2 на ксилол в узкий конец патрона 1 (см. рис. 7.11) вкладывают ватный тампон и уплотняют его до 4—5 мм. При помощи воронки через широкий конец патрона при легком и постоянном постукивании стержнем о стенки патрона насыпают поглотитель № 1. Вкладывают тампон из ваты и уплотняют его до 4—5 мм. Оба конца фильтрующего патрона сразу закрывают заглушками с помощью резиновой трубки длиной 15—20 мм и хранят в эксикаторе с хлоридом кальция. Показателем отработки патрона служит образование расплывшихся от увлажнения зерен хлорида кальция.

Для изготовления фильтрующих патронов КИС УГ-2 на оксид углерода в узкий конец патрона с тремя метками *3* (см. рис. 7.11) вкладывают тампон из ваты и уплотняют его до 4—5 мм. При помощи воронки через широкий конец патрона при легком и постоянном постукивании стержнем о стенки патрона насыпают поглотитель № 4 до первой метки, поглотитель № 7 до третьей метки, затем поглотитель № 6. Вкладывают тампон из ваты

и уплотняют его до 4—5 мм. Оба конца фильтрующего патрона закрывают заглушками с помощью резиновых трубок длиной 15—20 мм и хранят в эксикаторе с хлоридом кальция. Показателями отработки патрона по парам воды и непредельных углеводородов служат цветные продукты реакции, окрашивающие белый порошок в серо-желтый или темно-желтые цвета.

Для измерения концентрации оксида азота, диоксида азота и их суммы изготовляют окислительную и окислительно-поглотительную трубки.

Окислительная трубка предназначена для окисления оксида азота до диоксида при определении концентрации суммы оксида и диоксида азота, так как индикаторный порошок чувствителен только к диоксиду азота. В один конец стеклянной индикаторной трубки вкладывают ватный тампон и уплотняют его до 2—3 мм. При помощи воронки насыпают окислитель слоем 17—19 мм, уплотняют его до 15—18 мм, постукивая по трубке стержнем. Вкладывают ватный тампон и уплотняют его до 2—3 мм. Трубку герметизируют и хранят в эксикаторе с хлоридом кальция.

Поглотительно-окислительная трубка предназначена для поглощения диоксида азота и окисления оксида азота до диоксида при определении концентрации оксида азота. В один конец стеклянной индикаторной трубки вкладывают ватный тампон и уплотняют его до 2—3 мм. При помощи воронки насыпают окислитель слоем 17—20 мм и уплотняют его до 15—18 мм, постукивая по трубке стержнем. Вкладывают ватный тампон и уплотняют его до 2—3 мм. Насыпают поглотитель № 5 слоем 10—12 мм, уплотняют его до 9—11 мм, постукивая по трубке стержнем. Вкладывают ватный тампон и уплотняют его до 2—3 мм. Трубки герметизируют и хранят в эксикаторе с хлоридом кальция.

Фильтрующий патрон КИС УГ-2 на диоксид серы изготовляют так же, как патрон на бензол, но используя поглотитель № 8. Показателем отработки патрона по диоксиду азота и сероводороду служит окрашивание поглотителя в темно-голубой цвет слоем более 5 мм.

Для изготовления фильтрующего патрона КИС УГ-2 на этиловый эфир в узкий конец патрона с тремя метками *3* (см. рис. 7.11) вкладывают ватный тампон и уплотняют его до 4—5 мм. При помощи воронки насыпают через широкий конец патрона при легком и постоянном постукивании стержнем о стенки патрона поглотитель № 1 до первой метки, поглотитель № 10 до третьей метки, затем до половины последней расширенной части патрона насыпают поглотитель № 11 и поглотитель № 1 — до суженной части патрона. Вкладывают ватный тампон и уплотняют его до 4—5 мм. Оба конца фильтрующего патрона закрывают заглушками с помощью резиновых трубок длиной 15—20 мм и хранят в эксикаторе с хлоридом кальция. Показа-

телями отработки патрона по парам воды служит образование расплывшихся от увлажнения зерен хлорида кальция, по парам этанола — появление в первую минуту пропускания исследуемого воздуха зеленого кольца.

Перед началом анализа воздушной среды индикаторные трубки необходимо выдержать 30 мин для принятия температуры окружающей среды.

Для измерения концентрации определяемого газа (пара) открывают крышку воздухозаборного устройства УГ-2 и проверяют соответствие номера штока номеру воздухозаборного устройства УГ-2, отводят фиксатор, берут из гнезда шток и вставляют его в направляющую втулку так, чтобы наконечник фиксатора скользил по канавке штока, над которой указан объем воздуха (см. табл. 7.7). Давлением руки на головку штока сильфон сжимают до тех пор, пока конец фиксатора не попадет в верхнее углубление в канавке штока. Индикаторную трубку освобождают от герметизирующих колпачков, избегая засорения ее герметизирующим материалом. Постукивая стержнем о стенки трубки, проверяют ее уплотнение, и если при этом между столбиком порошка и тампоном образовался просвет, его устраняют нажатием стержня на тампон. Затем ее присоединяют к резиновой трубке воздухозаборного устройства УГ-2 и располагают в месте измерения.

При наличии в анализируемом воздухе паров (газов), мешающих определению, их улавливают фильтрующим патроном, который присоединяют с помощью резиновой трубки к индикаторной трубке узким концом встык.

Измерение следует начинать не позднее чем через 1 мин после разгерметизации трубок. Надавливая одной рукой на головку штока, другой отводят фиксатор. Как только шток начинает двигаться, фиксатор отпускают и включают секундомер. Когда фиксатор входит в нижнее углубление канавки штока, слышен щелчок, но воздух еще продолжает поступать. Общее время пропускания воздуха должно соответствовать указанному в табл. 7.6.

При пропускании заданного объема воздуха продолжительность хода штока должна укладываться в пределы, указанные на этикетке измерительной шкалы для определяемого газа (пара) (рис. 7.12). Индикаторный порошок после воздействия определяемого газа (пара) меняет окраску (см. табл. 7.8). Концентрацию определяемого газа (пара) находят, совмещая нижнюю границу столбика окрашенного порошка индикаторной трубки с нулевой отметкой измерительной шкалы этикетки. Цифра на шкале, совпадающая с верхней границей окрашенного столбика порошка, указывает концентрацию определяемого газа (пара).

При размытости границы раздела окрашенных слоев исходного и прореагировавшего индикаторного порошка отсчет кон-



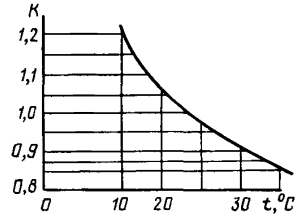


Рис. 7.12. Этикетка со шкалой для определения концентрации ацетона

Рис. 7.13. График поправочных коэффициентов для определения аммиака

центрации определяемого газа (пара) по шкале проводят по нижней и верхней частям границы. За результат измерения принимают среднее значение показаний шкалы.

После окончания работы патрон отсоединяют от индикаторной трубки, немедленно закрывают заглушками и укладывают на хранение в эксикатор с хлоридом кальция.

За конечный результат измерения принимают среднее арифметическое значение последовательных единичных измерений концентрации определяемого газа (пара) и приводят его к нормальным условиям.

При измерении концентрации аммиака поправочный коэффициент находят по графику (рис. 7.13).

При измерении концентрации паров углеводородов нефти поправочный коэффициент K находят по следующим данным:

Температура, °С	10	15	20	30
K	1,22	1,14	1,00	0,95

Концентрацию оксида азота необходимо измерять индикаторной и поглотительно-окислительной трубками. Поглотительно-окислительную трубку присоединяют к индикаторной трубке концом, который содержит темно-фиолетовый порошок. Концентрацию диоксида азота необходимо измерять только индикаторной трубкой и измерение суммарной концентрации оксида и диоксида азота — индикаторной и окислительной трубками.

Концентрацию ацетона в присутствии кислых газов и паров измеряют индикаторной и поглотительной трубками, а при их отсутствии — индикаторной.

7.6. ЗАРУБЕЖНЫЕ СРЕДСТВА ИНДИКАЦИИ

За рубежом индикаторные трубки выпускают промышленностью для различных целей: для экспрессного контроля вредных веществ в воздухе (трубки кратковременного действия); для определения среднесменных концентраций вредных веществ в воздухе (трубки долговременного действия); трубки диффузион-

ного действия (персональные пассивные мониторы); для количественного определения химических веществ в воде; для контроля содержания алкоголя в выдыхаемом воздухе; для определения аэрозолей в воздухе; дымообразующие трубки для определения направления воздушного потока при оценке эффективности работы вентиляционных систем.

Наиболее широко за рубежом используют индикаторные трубки фирмы ФРГ «Dräger», выпускающей более 200 наименований трубок для контроля более 350 различных газов, паров и аэрозолей [299, 317]. Ряд зарубежных индикаторных трубок по чувствительности определения пригодны для контроля вредных веществ в воздухе на уровне ПДК, установленных в нашей стране. Краткие сведения о наиболее распространенных трубках фирмы «Dräger» приведены в табл. 7.9.

Таблица 7.9. Индикаторные трубки фирмы «Dräger»

Тип индикаторной трубки и определяемое вещество	Интервал измерений, млн$^{-1}$	Число ходов насоса (1 ход — 100 см^3)	Основные реагенты индикаторных порошков, принцип реакции
Акрилонитрил 5/*a*	5—30	5	Образование циановодорода, далее с хлоридом ртути и метиловым красным
Азота диоксид 0,5/*c*	0,5—10	5	Дифенилбензидин
	5—25	2	
Азота диоксид 2/*c*	2—50	10	—»—
	5—100	5	—»—
Аммиак 5/*a*	5—70	10	Бромфеноловый синий, кислота
	50—100	1	
	1—20	25—5	То же
Анилин 5/*a*	1—20	25—5	Фурфурол, кислота
Арсин 0,05/*a*	0,05—3	20	Соединение золота
	1—60	1	
Ацетон 100/*b*	100—12 000	10	2,4-Динитрофенилгидразин
Ацетальдегид 100/*a*	100—1000	20	Хроматы, серная кислота
Бензол 5/*a*	5—40	15—2	Формальдегид, серная кислота
Бензол 5/*b*	5—50	20	Пентаоксид иода, серная кислота
Бензол 0,05	15—420	20—2	Формальдегид, серная кислота
Винилхлорид 0,5/*a*	0,5—3	10	Образование хлороводорода, далее — с бромфеноловым синим
	0,25—1,5	20	
	1—6	5	
Винилхлорид 1/*a*	1—10	20	Окисление до хлора, далее — с ортотолидином
	5—50	5	
Водород 0,5%/*a*	0,5—3% (об.)	5	Образование воды, далее — с диоксидом селена и серной кислотой
Водяной пар 0,1	0,1—40 мг/л	10	Диоксид селена, серная кислота, гидразин
Гидразин 0,25/*a*	0,25—3	10	Бромфеноловый синий, кислота

Тип индикаторной трубки и определяемое вещество	Интервал измерений, млн$^{-1}$	Число ходов насоса (1 ход — 100 см^3)	Основные реагенты индикаторных порошков, принцип реакции
н-Гексан 100/*a*	100—3000	6	Хроматы, серная кислота
Диборан 0,05/*a*	0,05—3	20	Соединение золота
Диметилацетамид 10/*a*	10—400	20	Образование амина, далее — с бромфеноловым синим и кислотой
Диметилсульфат 0,2/*b*	0,2—5	22—2	4-(*п*-Нитробензол)-пиридин
Диметилформамид 10/*b*	10—40	10	Образование амина, далее — с бромфеноловым синим и кислотой
Диметилсульфид 1/*a*	1—15	20	Перманганат калия
Диэтиловый эфир 100/*a*	100—4000	10	Хроматы, серная кислота
Кислород 5%/*b*	5—23% (об.)	10	Хлорид титана(III)
Меркаптан 2/*a*	2—100	10	Соединение меди(II)
Метакрилонитрил 1/*a*	1—10	20	Образование циановодорода, далее — с хлоридом ртути(II) и метиловым красным
Метакрилат 5/*a*	5—200	20	Палладий-молибденовый комплекс
Метилбромид 5/*b*	5—50	5	Образование брома, далее — с ортодианизидином
Метилметакрилат 50/*a*	50—500	10	Палладий-молибденовый комплекс
Муравьиная кислота 1/*a*	1—15	20	Кислотный индикатор
Нитрозные газы 0,5/*a*	0,5—10	5	Окисление соединением Cr^{6+}, далее — с дифенилбензидином
Нитрозные газы 2/*a*	2—50	10	Окисление соединением Cr^{6+}, далее — с дифенилбензидином
	5—100	5	
Нитрогликоль 0,25/*a*	0,25	20	Иод, производное диоксима
Озон 0,05/*a*	0,05—1,4	10	Индиго
	0,5—1,4	1	
Озон 10/*a*	10—300	1	—»—
п-Пентан 100/*a*	100—1500	5	Хроматы, серная кислота
Ртуть 0,1/*b*	0,1—2 мг/м^3	20—1	Иодид меди(I)
Сероводород 0,5/*a*	0,5—1,5	10	Комплекс ртути
	2,5—75	2	
Сероводород 1/*c*	1—20	10	Соединение свинца(II)
	10—200	1	
Сероуглерод 0,04	13—288	23—1	Соединение меди(II), амин
	0,04—0,9 мг/л		
Сероуглерод 30/*a*	32—3200	6	То же
	0,1—10 мг/л		—»—
Серы диоксид 0,1/*a*	0,1—3	100	Динатрийтетрахлормеркурат, метиловый красный
Серы диоксид 1/*a*	1—25	10	Иод, крахмал
Серы диоксид 20/*a*	20—200	10	Иод
	200—2000	1	—»—

Тип индикаторной трубки и *определяемое вещество*	Интервал измерений, млн$^{-1}$	Число ходов насоса (1 ход — 100 см^3)	Основные реагенты индикаторных порошков, принцип реакции
Систокс 1/*a*	0,5 мг/м^3	20	Производное хлорамида, хлорид золота
Стирол 10/*a*	10—200	15—2	Серная кислота
Стирол 50/*a*	50—400	11—2	То же
Тетракарбонил никеля, 0,1/*a*	0,1—1	20	Иод, производное диоксима
Тетрагидротиофен 11/*a*	1—10	30	Перманганат калия
Толуилендиизоцианат 0,02/*a*	0,02—0,2	25	Хлорид пиридилпиридиния
Толуол 5/*a*	5—400	5	Пентаоксид иода, серная кислота
Толуол 25/*a*	0,1—7 мг/л	10	Диоксид селена, серная кислота
Трихлорэтан 50/*b*	50—350	10	Окисление до хлора, далее — с ортотолидином
Трихлорэтилен 2/*a*	20—200	3	То же
	2—50	5	»
Трихлорэтилен 10/*a*	10—500	5	—»—
Триэтиламин 5/*a*	5—60	5	Бромфеноловый синий, кислота
Углеводород 0,1%/*b*	0,1—1,3% (об.)	15—3	Пентаоксид иода, серная кислота
		15—7	
Углеводороды (бензиновые) 100/*a*	100—2500	2	То же
Углерода диоксид 0,01%/*a*	0,01—0,3% (об.)	10	Гидразин, индикатор
Углерода диоксид 0,1%/*a*	0,01—1,2% (об.)	5	То же
	0,5—6% (об.)	1	—»—
Углерода оксид 10/*a*	10—300	10	Пентаоксид иода, диоксид селена, серная кислота
	100—300	1	
Углерода оксид 10/*b*	10—300	10	То же
	100—300	1	»
Углерода оксид 5/*c*	5—150	10	—»—
	100—200	2	»
Углерода тетрахлорид 5/*c*	5—50	5	Образование фосгена, далее — с диметиламинобензальдегидом и диметиланилином
Уксусная кислота 5/*a*	5—80	3	Кислотный индикатор
Фенол 5/*a*	5	10	2,6-Дибромхинонхлоримид
Формальдегид 0,5/*a*	0,5—10	16—1	Ксилол, серная кислота
Формальдегид 0,002	2—40	5	То же
Фосген 0,05/*a*	0,05—1,2	26—1	Диметиламинобензальдегид, диэтиланилин
Фосген 0,25/*b*	0,25—15	5	Диметиламинобензальдегид, диметиланилин
	1,25—75	1	
Фосфид водорода 50/*a*	50—1000	3	Соединение золота
	15—300	10	То же
	150—3000	1	»
Фторид водорода 0,1/*a*	0,1—4	10	»
	1—40	1	»

Продолжение табл. 7.9

Тип индикаторной трубки и определяемое вещество	Интервал измерений, млн$^{-1}$	Число ходов насоса (1 ход — 100 см^3)	Основные реагенты индикаторных порошков, принцип реакции
Фторид водорода 1,5/*b*	0,5—15	20	Гидроксид циркония, 1,2, 5,8-тетрагидроксиантрахинон
Хлор 0,2/*a*	0,2—3	10	Ортотолидин
	2—30	1	—»—
Хлорметил 100/*a*	100—2000	10	Окисление хроматом, далее — с пентаоксидом иода, диоксидом селена и серной кислотой
Хлороводородная кислота	1—10	10	Бромфеноловый синий
	2—20	5	То же
Хлоропрен 5/*a*	5—60	3	Перманганат
	7,5—90	2	—»—
Хлорциан 0,25/*a*	0,25—5	20—1	Пиридин, барбитуровая кислота
Цианид водорода 2/*a*	2—30	5	Хлорид ртути(II), метиловый спирт
	10—150	1	
Циклогексан 100/*a*	100—1500	10	Хроматы, серная кислота
Этилацетат 200/*a*	200—3000	20	То же
Этилбензол 30/*a*	30—400	6	Иодная кислота, серная кислота
	30—600	4	То же
Этилен 0,5/*a*	0,5—10	20	Палладий-молибденовый комплекс
Этилен 50/*a*	50—2500	3	То же
Этилена оксид 25/*a*	25—500	30	Хроматы, серная кислота
Этилена тетрахлорид 5/*a*	5—50	10	Окисление до хлора, далее — с дифенилбензидином
Этилена тетрахлорид 10/*a*	10—400	3	То же
Этиленгликольацетат 50/*a*	50—700	10	Хроматы, серная кислота
Этанол 100/*a*	100—3000	10	То же
Эпихлоргидрин 5/*a*	5—50	20	Окисление до хлора, далее — с ортотолидином
Эфир хлормуравьиной кислоты 0,2/*b*	0,2—10	20	4-(*n*-Нитробензол)-пиридин

Прибор для экспрессного определения вредных веществ в воздухе с помощью индикаторных трубок был разработан в 1946 г. Китагавой, его промышленный выпуск осуществляет фирма «Komyo Rikagaku Kogyo K.K.» (см. табл. 7.10).

Ряд индикаторных трубок Китагавы для определения одного и того же вещества в зависимости от области применения имеют одинаковые интервалы измерения на различную избирательность в присутствии сопутствующих примесей.

Из стран — членов СЭВ наибольший ассортимент индикаторных трубок для контроля вредных веществ в воздухе выпускает объединение Хигитест (табл. 7.11) [322]. Их применяют совместно с ручным поршневым насосом БПП-2, аналогичным ручному насосу Китагавы.

Таблица 7.10. Индикаторные трубки Китагавы для экспрессного определения вредных веществ в воздухе

Тип трубки	Определяемое вещество	Интервал измерения, млн$^{-1}$	Число ходов насоса (1 ход — 100 см^3)
117*a*	Азота диоксид	1—1000	1
117*b*	То же	1—100	1
174	Азота оксид, диоксид и их сумма	Оксид 10—300 Диоксид 1—40	1 1
136	Акролеин	0,005—1,8%	1
128*a*	Акрилонитрил	0,1—3,5%	1
128*a*	—»—	0,1—3,5%	1
128*c*	—»—	1—120	2
105*a*	Аммиак	1—25%	1
105*Sa*	—»—	0,5—20%	1
105*b*	—»—	25—900	1
105*Sb*	—»—	50—900	1
105*c*	—»—	10—260	1
		5—130	2
105*Sc*	—»—	10—260	1
		5—130	2
140	Арсин	5—100	1
133	Ацетальдегид	0,004—1,0%	1
101	Ацетилен	50—1000	1
101	—»—	50—1000	1
102*a*	Ацетон	0,05—5,0%	1
102*Sa*	—»—	0,05—5,0%	1
102*Sb*	—»—	200—8000	5
102*Sc*	—»—	0,01—4,0%	1
102*c*	Ацетон в присутствии углеводородов	0,01—4,0%	1
110	Бензин	0,01—0,6%	1
118*a*	Бензол	10—500	1
118*Sa*	—»—	25—500	1
118*Sc*	—»—	2—70	5
118*b*	Бензол в присутствии бензина	20—400	1
114	Бром	1—50	1
168*a*	Бутадиен	0,03—2,6%	1
168*Sa*	—»—	0,03—2,6%	1
168*b*	—»—	30—600	1
138	Бутилацетат	0,01—1,0%	1
138*S*	—»—	0,01—1,0%	1
132*a*	Винилхлорид	0,05—1,0%	1
132*Sa*	—»—	0,05—1,0%	1
132*b*	—»—	1—500	1
132*Sc*	—»—	0,5—10,0	2
		0,4—4	5
113	*н*-Гексан	0,01—0,6%	1
113*S*	—»—	0,01—0,6%	1
166	Дибромэтан	1—10	1
123	Диметиловый эфир	0,01—1,2%	1
154	Диоксан	0,01—2,5%	1
154*S*	—»—	0,05—2,5%	2
145	1,2-Дихлорэтилен	10—400	1
153	Изобутилацетат	0,01—1,4%	1
153*S*	—»—	0,01—1,4%	2
149	Изопропилацетат	0,01—1,2%	1

Продолжение табл. 7.10

Тип трубки	Определяемое вещество	Интервал измерения, млн$^{-1}$	Число ходов насоса (1 ход — 100 см^3)
149*S*	—»—	0,01—1,2%	2
150	Изопропанол	0,01—2,0%	1
150*S*	—»—	0,01—2,0%	2
159*Sa*	Кислород	3,0—24,0%	1
159*Sb*	—»—	3,0—24,0%	1
143	Ксилол	10—1000	1
143*S*	—»—	25—1000	1
119	Метанол	0,01—6,0%	1
119*S*	—»—	0,01—6,0%	1
148	Метилацетат	0,01—3,0%	1
157	Метилбромид	10—500	1
157*S*	—»—	10—500	1
155	Метилизобутилкетон	0,005—1,0%	1
155*S*	—»—	0,005—1,0%	2
164	Метилмеркаптан	5—120	1
		1—20	5
164*S*	—»—	5—140	1
160	Метилхлороформ (1,1,1-трихлорэтан)	50—800	1
160	То же	50—800	1
139*a*	Метилэтилкетон	0,2—5,0%	1
139*Sa*	—»—	0,2—5,0%	1
139*b*	—»—	0,01—1,4%	1
139*Sb*	—»—	0,01—1,4%	1
129	Никеля карбонил	20—700	1
122*S*	Этилена оксид	0,01—3,5%	1
170	Пентан	0,01—0,5%	1
135*S*	Перхлорэтилен	10—600	1
151	Пропилацетат	0,01—1,4%	1
151*S*	—»—	0,01—1,4%	2
163	Пропилена оксид	0,1—4,0%	1
142	Ртуть	0,1—2,0 мг/м^3	5
167	Селеноводород	10—600	1
	—»—	1—100	5
120*a*	Сероводород	0,01—0,18%	1
120*Sa*	—»—	100—1800	1
120*b*	—»—	5—160	1
	—»—	2—40	4
120*Sb*	—»—	1,5—165	1
	—»—	1,5—165	4
120*Sc*	—»—	0,005—0,16%	1
120*H*	—»—	0,02—0,3%	1
120*c*	Сероводород в присутствии диоксида серы	0,005—0,16%	1
103*a*	Серы диоксид	0,1—1,0%	1
103*Sa*	То же	0,1—3,0%	1
103*b*	—»—	0,02—0,3%	1
103*Sb*	—»—	0,02—0,3%	1
103*bf*	—»—	0,02—0,3%	1
103*c*	—»—	5—300	1
103*Sc*	—»—	10—300	1
103*d*	—»—	2—80	1

Продолжение табл. 7.10

Тип трубки	Определяемое вещество	Интервал измерения, млн$^{-1}$	Число ходов насоса (1 ход — 100 см^3)
	—»—	1—20	3
103	—»—	1—30	3
141	Сероуглерод	10—200	1
141*Sb*	—»—	5—60	2
158	Стирол	1—300	1
162	Тетрагидрофуран	0,1—5,0%	1
135	Тетрахлорэтилен	10—400	1
124*a*	Толуол	10—700	1
124*Sa*	—»—	25—700	1
124*Sb*	—»—	5—550	2
134	Трихлорэтилен	10—400	1
134*S*	—»—	10—600	1
126*a*	Углерода диоксид	1000—26 000	1
126*Sa*	То же	1000—26 000	1
126*b*	—»—	0,03—0,7%	1
	—»—	100—1500	3
126*Sb*	—»—	0,05—1,0%	1
100	—»—	25—1000	1
	—»—	10—300	3
106*a*	—»—	100—1000	1
106*Sa*	Углерода оксид	20—1000	1
106*Sb*	То же	5—50	2
106*b*	Углерода оксид в присутствии этилена	100—1000	1
106*c*	Углерода оксид в присутствии оксида этилена и оксидов азота	10—100	1
147	Углерода тетрахлорид	5—300	1
171	Формальдегид	1—35	3
146	Фосген	0,1—50	1
	—»—	0,05—10	5
121*c*	Фосфин	50—700	1
121*Sc*	—»—	50—700	1
121*d*	—»—	10—150	1
	—»—	2—30	5
121*Sd*	—»—	20—60	1
121*a*	Фосфин в ацетилене	20—800	1
121	То же	20—800	1
121*b*	—»—	5—90	1
121*Sb*	—»—	5—90	1
161	Фуран	0,05—1,6%	1
109*a*	Хлор	1—40	1
109*Sa*	—»—	1—40	1
109*Sb*	—»—	0,3—6,0	2
116	Хлора диоксид	1—40	1
173*S*	Хлороводород	0,25—5,0	4
	—»—	2—20	1
169	Хлоропрен	0,5—30	3
152	Хлороформ	75—600	1
172	Хлорпикрин	0,1—15,0	1
112*a*	Циановодородная кислота	0,01—3,0%	1
112*Sa*	То же	0,01—3,0%	1
112*b*	—»—	1—100	1

Продолжение табл. 7.10

Тип трубки	Определяемое вещество	Интервал измерения, млн$^{-1}$	Число ходов насоса (1 ход — 100 см^3)
	—»—	0,25—25	4
112*Sb*	—»—	2—100	1
115	Циклогексан	0,01—0,6%	1
107	Этиловый эфир	0,04—1,4%	1
111	Этилацетат	0,01—5,0%	1
111*S*	—»—	0,1—5,0%	1
104*a*	Этанол	0,04—5,0%	1
104*Sa*	—»—	0,1—5,0%	1
104*b*	—»—	0,25—2,0 мг/л	1
108*b*	Этилен	0,5—100	1
	—»—	0,1—20	5
122	Этилена оксид	0,01—3,5%	1
165	Этилмеркаптан	1—160	1
	—»—	1—26	5

Таблица 7.11. Индикаторные трубки объединения «Хигитест» для определения вредных веществ в воздухе

Определяемое вещество и тип трубки		Интервал измерения, мг/м^3	Число ходов насоса (1 ход — 100 см^3)
Азота диоксид	1-*A*	1—40	5
	2-*B*	2—120	10
	10-*C*	10—800	10
Азота оксид	1-*A*	1—40	5
	2-*B*	2—120	10
	10-*C*	10—800	10
	100-*D*	100—4000	2
Аммиак	0,2-*A*	0,5—10	10
		0,2—20	20
	5-*B*	5—100	5
	35-*C*	20—250	3
	50-*D*	50—800	2
Анилин 3-*B*		3—100	10
Ацетальдегид 5-*A*		5—600	20
Ацетон 200-*A*		200—2500	10
Бензин (*н*-октан)		300—4000	10
		100—4000	5
Бензиновые углеводороды *KW*		—	10
Бензол 20-*A*		20—400	20
Бром 1-*A*		1—80	10
н-Бутанол		200—10 000	10
н-Бутиламин		5—50	10
Винилхлорид	1-*A*	1—100	10
	10-*B*	10—650	3
Водяные пары	0,5-*A*	0,5—20 г/м^3	10
	1-*B*	1—35 г/м^3	10
н-Гексан		300—3500	10
Диэтиламин		5—160	1
Диэтилентриамин		5—50	10
Диэтиловый эфир		150—2000	10

Продолжение табл. 7.11

Определяемое вещество и тип трубки		Интервал измерения, мг/м³	Число ходов насоса (1 ход — 100 см³)
Ксилол	25-*A*	25—700	10
	50-*B*	50—1000	20
Метанол		50—2000	10
Моноэтаноламин		0,5—25	10
Муравьиная кислота		5—60	10
н-Пентан		300—4000	10
Пропанол		200—40 000	10
Ртуть		0,01—2,5	1—250
Серы диоксид	5-*A*	25—60	10
	10-*B*	10—150	5
	50-*C*	50—500	2
Сероводород	1-*A*	1—40	10
	2-*B*	5—80	5
	10-*C*	20—350	2
	50-*D*	50—3500	10
Сероуглерод		10—300	10
Стирол	5-*A*	5—300	10
	50-*B*	50—800	5
Терпентин минеральный		300—3500	10
Толуол	20-*A*	50—350	10
	200-*B*	200—2000	2
Триэтиламин		3—20	10
		5—50	5
		20—200	1
Трихлорэтилен 5-*B*		2—125	20
		5—350	10
		10—800	3
Уксусная кислота		5—80	10
Углерода оксид	10-*A*	20—500	10
	200-*B*	300—5000	1
Фенол 5-*A*		5—100	10
		10—200	5
Формальдегид 10-*A*		5—400	20
Хлор	0,5-*A*	1—25	10
	5-*C*	5—80	5
	100-*B*	20—500	2
Хлорбензол		100—1500	10
Хлороводород	1-*A*	1—60	10
	1-*B*	1—50	5
	5-*B*	50—100	5
Этанол		200—5000	10
Этилацетат		200—3000	10
Этилбензол		50—400	10
Этилендиамин		2—25	10

7.7. ИНДИКАТОРНЫЕ ТРУБКИ ДЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕСМЕННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

С 1976 года фирма «Dräger» выпускает новый тип индикаторных трубок для определения средних концентраций за продолжительные промежутки времени (табл. 7.12), например за 2, 4 или 8 ч, так называемые индикаторные трубки длитель-

Таблица 7.12. Индикаторные трубки длительного действия фирмы «Dräger»

Тип индикаторных трубок	Продолжительность измерения, ч	Интервал измерения, мкл	Интервал измерений (в млн$^{-1}$) при максимальной продолжительности измерений
Азота диоксид 10/*a-L*	8	10—100	1,3—13 (8 л/8 ч)
Азота оксид 50/*a-L*	4	50—350	13—88 (4 л/4 ч)
Аммиак 10/*a-L*	4	10—100	2,5—25 (4 л/4 ч)
Бензол 20/*a-L*	4	20—200	5—50 (4 л/4 ч)
Винилхлорид 10/*a-L*	8	10—50	1,3—6,3 (8 л/8 ч)
Серы диоксид 5/*a-L*	4	5—50	1,3—13 (4 л/4 ч)
Сероводород 5/*a-L*	8	5—60	0,63—7,5 (8 л/8 ч)
Стирол 20/*a-L*	—	—	—
Толуол 200/*a-L*	8	200—4000	25—500 (8 л/8 ч)
Трихлорэтилен 10/*a-L*	4	10—200	2,5—50 (4 л/4 ч)
Углеводороды 100/*a-L*	4	100—3000	25—750 (4 л/4 ч)
Углерода диоксид 1000/*a-L*	4	1000—6000	250—1500 (4 л/4 ч)
Углерода оксид 50/*a-L*	8	50—500	6,3—63 (8 л/8 ч)
Хлороводородная кислота 10/*a-L*	8	10—50	1,3—6,3 (8 л/8 ч)
Хлоропрен 5/*a-L*	4	5—100	1,3—25 (4 л/4 ч)
Циановодородная кислота 10/*a-L*	8	10—120	1,3—15 (8 л/8 ч)

Таблица 7.13. Индикаторные трубки длительного действия объединения «Хигитест»

Определяемое вещество	Продолжительность измерения, ч	Интервал измерения		Концентрация, мг/м^3 (за максимальный период)
		мг	мкл	
Азота диоксид	8	10—350	5—180	1,2—45
Аммиак	8	10—120	14,1—170	1,2—15
Бензин	4	300—3000	63—630	75—750
Бром	8	10—400	1,5—80	1,2—50
Бутиламин	8	15—400	5—130	2—70
Винилхлорид	4	1—100	0,4—38	0,3—25
Водяные пары	8	20—400	25—500	2,5—50 г/м^3
Диэтиламин	8	1—16	0,3—5,3	0,1—2
Диэтилентриамин	8	3—40	0,7—6,3	0,4—5
Ксилол	4	40—450	10—105	10—110
Моноэтаноламин	8	2—120	0,8—50	0,25—15
Ртуть	8	1—25	0,12—3	0,01—0,5
Серы диоксид	4	10—300	4—110	2,5—75
Сероводород	8	20—500	14,2—355	2,5—60
Хлор	8	5—140	1,7—17,6	1—20
Хлороводород	4	5—80	3,3—53	1—20
Этилацетат	4	5—12 000	135—3200	125—3000
Этилбензол	4	30—350	20—200	7,5—90

ного действия [323]. Указанные индикаторные трубки работают аналогично трубкам для экспресс-анализа и позволяют получать результаты непосредственно в месте отбора пробы воздуха.

Аналогичные трубки выпускает объединение Хигитест (табл. 7.13). Индикаторный порошок в трубке окрашивается во время отбора пробы воздуха, и длина слоя, изменившего первоначальную окраску, пропорциональна абсолютному количеству прореагировавшего вредного вещества.

Измерительная шкала индикаторных трубок продолжительного действия откалибрована в микролитрах анализируемого вещества. В конце периода измерения, например рабочей смены, по длине слоя, изменившего окраску, рассчитывают среднюю концентрацию вредного вещества, воздействию которого подвергается работающий во время смены.

Чувствительность индикаторных трубок длительного действия рассчитана на их работу в течение нескольких часов. Однако в процессе анализа при больших концентрациях вредных веществ результаты измерений могут быть получены через более короткое время, например через 15 мин.

Для длительного отбора проб воздуха используют специальный портативный насос «Полимер», работающий от аккумулятора (6В). Насос во взрывозащищенном исполнении, производительность 1 л/ч, габариты 85×170×50 мм, масса 1 кг, продолжительность работы «Полимера» составляет 8 ч. Поскольку не все индикаторные трубки длительного действия рассчитаны на работу в течение 8 ч, при необходимости в течение рабочей смены используют последовательно 2—4 трубки. Показания каждой из трубок позволяют рассчитать среднюю концентрацию за контролируемый промежуток времени. По этим данным рассчитывают среднюю концентрацию вредного вещества в воздухе за смену. Учитывая тенденцию к созданию персональных приборов, которые позволяют определять суммарную дозу вредных веществ, воздействующих на работающих в течение всего рабочего дня, внедрение индикаторных трубок длительного действия является актуальной проблемой промышленно-санитарного контроля воздушной среды для проведения исследований воздушной среды при определении допустимых экспозиций и трудового стажа рабочих при воздействии на них вредных веществ.

Глава 8

АВТОМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПОМЕЩЕНИЙ

8.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

В условиях современных химических и нефтехимических производств лабораторные (аналитические) методы и ручные приборы с индикаторными трубками не всегда обеспечивают эффективный контроль состояния воздушной среды, так как опасные концентрации газов и паров в воздухе рабочей зоны могут создаваться за короткие сроки и процесс возникновения опасной ситуации носит случайный характер. Поэтому автоматический контроль загазованности воздуха рабочей зоны становится необходимым элементом контроля и управления химико-технологическими процессами. Для этой цели предназначены автоматические газоанализаторы контроля предельно допустимых концентраций вредных веществ в воздухе и сигнализаторы довзрывоопасных концентраций горючих газов и паров, которые применяют самостоятельно и в системах защиты и сигнализации.

Автоматический газовый анализ, в частности анализ воздуха, представляет собой совокупность операций, осуществляемых газоаналитическими приборами автоматически, без участия человека. При контроле воздушной производственной среды наиболее широко применяют два типа газоаналитических приборов: газоанализаторы и сигнализаторы [324—326].

Газоанализатор — средство измерений содержания одного или нескольких компонентов в газовой смеси. Автоматический газоанализатор представляет собой прибор, в котором отбор пробы воздуха, измерение концентрации контролируемого компонента, выдача и запись результатов анализа, а затем и удаление пробы осуществляются автоматически по заданной программе без участия обслуживающего персонала. В зависимости от режима работы газоанализаторы подразделяют на непрерывного и циклического действия. По возможности перемещения в процессе эксплуатации газоанализаторы подразделяют на стационарные, передвижные и переносные.

Сигнализатор — прибор, осуществляющий только сигнализацию о достижении заранее установленного значения концентрации анализируемого компонента (или их суммы) и не предназначенный для количественной оценки фактической концентрации до или после срабатывания сигнализатора. Для обеспечения взрывобезопасности технологических процессов используют автоматические сигнализаторы довзрывоопасных концентраций — приборы, осуществляющие автоматический контроль концентрации горючих газов, паров и их смесей в воздухе и выдачу сигналов о достижении

заранее установленного интервала значений довзрывоопасных концентраций и не предназначенные для количественной оценки концентрации до и после момента выдачи сигналов. Автоматические сигнализаторы не обладают высокой чувствительностью, так как нижний концентрационный предел взрываемости (НКПВ), как правило, многократно превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК) вредного вещества в воздухе. Учитывая возможность быстрого нарастания опасной концентрации горючих газов и паров в случае аварии, данные приборы должны обладать малой инерционностью.

Автоматические газоанализаторы обеспечивают: быстроту измерения и регистрации концентрации вредного вещества в воздухе; звуковую и световую сигнализации о превышении санитарных норм содержания вредных веществ в воздухе на месте измерения или в диспетчерских пунктах с включением в необходимых случаях аварийной вентиляции; объективность оценки загазованности воздушной среды; экономию затрат рабочего времени при контроле состояния воздушной среды; возможность установки в труднодоступных и опасных местах, а также в передвижных лабораториях.

Исходя из опыта эксплуатации автоматических газоанализаторов для контроля вредных веществ в воздухе, они должны удовлетворять следующим техническим требованиям [1, 4, 327, 328]: пределы измерения газоанализаторов должны устанавливаться в зависимости от ПДК определяемого вредного вещества, при наличии нескольких диапазонов измерения прибор должен автоматически переключаться на более высокие концентрации; нижний предел измерения должен быть не более 0,5 ПДК, а верхний — не ниже 5 ПДК; граница суммарной погрешности измерения не должна превышать $\pm 25\%$; газоанализатор должен избирательно измерять концентрацию вредного вещества в присутствии сопутствующих примесей; прибор должен иметь звуковую и световую сигнализацию; простота конструкции, обслуживания, надежность в работе.

8.2. АВТОМАТИЧЕСКИЕ СИГНАЛИЗАТОРЫ ДОВЗРЫВООПАСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Термохимические сигнализаторы. Принцип работы термохимического сигнализатора основан на измерении теплового эффекта химической реакции окисления избытком кислорода воздуха определяемого горючего вещества в присутствии катализатора.

По типу катализатора и чувствительного элемента промышленные термохимические газоаналитические приборы могут быть разбиты на три группы: приборы с нагретой платиновой нитью, служащей одновременно катализатором и чувствительным элементом; приборы с платино-палладиевым катализатором и термисто-

ром (или термометром сопротивления) в качестве чувствительного элемента; приборы с насыпным катализатором (платина, нанесенная на поверхность пористого носителя, или гопкалит) и малоинерционным чувствительным элементом для фиксирования незначительных перепадов температур.

Термохимические сигнализаторы по сравнению с серийно выпускаемыми сигнализаторами, основанными на пламенно-ионизационном, искровом и аэрогидродинамическом методах анализа, имеют следующие преимущества: простота конструкции, могут быть стационарными и переносными; могут выпускаться во взрывозащищенном и искробезопасном исполнении, что создает удобства для измерения непосредственно в местах скопления горючих газов и паров; малая инерционность, что важно для своевременной информации о загазованности; универсальность метода анализа позволяет создать сигнализаторы для контроля большинства горючих газов, паров и их смесей; по конструкции и способу подачи газовой пробы датчики сигнализаторов могут быть проточными и конвекционными; по конструкции сигнализаторы могут быть одноканальными и многоканальными; сигнализаторы просты в обслуживании, технологичны в изготовлении, имеют малую потребляемую мощность, невысокую стоимость. Применение термохимических сигнализаторов ограничивается присутствием в контролируемой газовой смеси соединений хлора и серы, являющихся каталитическими ядами чувствительных элементов приборов.

Термохимический принцип использован в ряде выпускаемых отечественной промышленностью переносных (ПГФ, СТХ-5, ИВП) и стационарных (СТХ-3, СТХ-6, СТХ-7, ЩИТ-IV4, ЩИТ-2, СТМ) газоаналитических приборов.

Перечень и краткие технические характеристики приборов данного типа приведены в табл. 8.1.

Пламенно-ионизационные сигнализаторы. Одним из высокочувствительных методов ионизационного газового анализа является пламенно-ионизационный метод, основанный на ионизации молекул органических веществ в пламени водорода и последующем измерении ионизационного тока [329].

Пламенно-ионизационный детектор представляет собой ионизационную камеру, в которой установлены пламенная горелка, коллекторный электрод и зажигающая спираль. Внутри корпуса ионизационной камеры может быть размещена термопара в качестве индикатора горения пламени. На корпус горелки (изолированный от корпуса ионизационной камеры) подается постоянное напряжение, создающее электрическое поле между корпусом горелки и коллекторным электродом. В горелку подается смесь водорода с анализируемым газом, а в ионизационную камеру — воздух для поддержания горения пламени. Для измерения тока ионизации детектор последовательно соединяют с источником по-

Таблица 8.1. Сигнализаторы довзрывоопасных концентраций химических веществ в воздухе

Наименование и тип прибора	Определяемый компонент	Шкала прибора, объемная доля, %	Погрешность от диапазона измерения, %	Температура окружающей среды, °С	Время запаздывания показаний, с	Комплектность прибора, габариты, масса
Сигнализатор довзрывоопасных концентраций горючих газов и паров одноканальный СТХ-3 во взрывозащищенном исполнении	Горючие газы и пары, а также их смеси (см. Приложение 5)	Диапазон сигнальных концентраций 5—50 от НКПВ	27,5±22,5 от НКПВ	1÷50	⩽20	Датчик ДТХ-107-1 47×120×75 мм, 0,4 кг или ДТХ-108-1 152×185×168 мм, 2 кг. Блок БПС-107-1 178×237×365 мм, 6 кг
Сигнализатор термохимический СТХ-6 во взрывозащищенном исполнении	То же	То же	Сигнальная доля НКПВ и предел допускаемой основной погрешности срабатывания сигнализатора составляют на метановоздушной смеси 25±19 от НКПВ	1÷50	10	Датчик ДТХ-118 134×56×86 мм, 0,8 кг или ДТХ-119 185×152×175 мм. Блок БПС-118 425×280×180 мм, 7 кг
Сигнализатор довзрывоопасных концентраций горючих веществ в воздухе с высокой температурой СТХ-7 во взрывозащищенном исполнении	Горючие вещества в воздухе при температуре до 200°С (см. Приложение 6)	—	—	—	—	Датчик ДТХ-117 65×170 мм, 0,8 кг. Блок БПС-117 117×180×315 мм, 4,5 кг
Сигнализатор довзрывоопасных концентраций горючих газов и паров шестиканальный ЩИТ-IV4 во взрывозащищенном исполнении	Горючие газы и пары, а также их смеси (см. Приложение 5)	Диапазон сигнальных концентраций 5—50 от НКПВ	27,5±22,5 от НКПВ	1÷50	20	Датчик ДТХ-102У4 240×255×135 мм, 6 кг. Датчик ДТХ-114У4 210×100×60 мм, 1,2 кг. Блок БПС-102У 520×415×158 мм, 16 кг

Продолжение табл. 8.1

Наименование и тип прибора	Определяемый компонент	Шкала прибора, объемная доля, %	Погрешность от диапазона измерения, %	Температура окружающей среды, °С	Время запаздывания показаний, с	Комплектность прибора, габариты, масса
Сигнализатор термохимический пятиканальный ЩИТ-2 во взрывозащищенном исполнении	То же	То же	То же	1÷50	10	Датчик ДТХ-127 150×56×83 мм, 0,4 кг. Датчик ДТХ-128 160×185×140 мм, 2,3 кг. Блок БПС-127 198×520×395 мм, 25 кг
Сигнализатор довзрывоопасных концентраций СТМ: СТМ-1Д — сигнализатор с диффузионной подачей пробы, девятиканальный; СТМ-2Д — сигнализатор с диффузионной подачей пробы, одноканальный; СТМ-1П — сигнализатор с принудительной подачей пробы, девятиканальный; СТМ-2П — сигнализатор с принудительной подачей пробы, одноканальный	Горючие газы и пары, а также их смеси (114 контролируемых веществ)	Диапазон сигнальных концентраций от НКПВ ограничен нижней границей 10—5, верхней границей 40—5	—	—	60 (с диффузионной подачей пробы), 30 (с принудительной подачей пробы)	Датчик диффузионный 105×60×145 мм, 1,6 кг. Датчик с принудительной подачей пробы 290×180×260 мм, 5,5 кг. Блок сигнализации и питания сигнализатора СТМ-1 520×515×198 мм, 20 кг. СТМ-2 160×320×180 мм, 3,7 кг
Сигнализатор СТМ-3	Горючие газы и пары: метан, этан пропан, бутан, пентан, гексан и их смеси	Диапазон сигнальных концентраций 10—30 от НКПВ	5 от НКПВ	От —60 до +50 для датчика	Не более 30	Датчик D=128 мм, l=125 мм, 1,0 кг. Блок питания и сигнализации 520×518×198 мм, 18,5 кг
Сигнализатор СТМ-4	Горючие газы в установке в производстве синтетического каучу-	Диапазон сигнальных концентраций 10—45 от	5 от НКПВ	От —50 до +50 для датчика	⩽30	То же

Продолжение табл. 8.1

Наименование и тип прибора	Определяемый компонент	Шкала прибора, объемная доля, %	Погрешность от диапазона измерения, %	Температура окружающей среды, °С	Время запаздывания показаний, с	Комплектность прибора, габариты, масса
	ка (69 контролируемых веществ)	НКПВ				
Сигнализатор довзрывоопасных концентраций многоканальный СДКМ-1М	Горючие газы и пары нефти в помещениях и открытых пространствах (метан, этан, пропан, бутан, пентан, гексан)	Диапазон сигнальных концентраций 10—30 от НКПВ	—	—	⩽60	Датчик 105×60×145 мм, 0,85 кг. Шкаф сигнализации и питания 740××620×1670 мм, 200 кг
Газоанализатор автоматический ТП 1116У4 в обыкновенном исполнении	Водород в 4-х точках (поочередно)	0—5	±2,5	5÷50	180±5	Блок 556×550×210 мм, 55 кг. КСМ-2-2024 240×320×450 мм, 17 кг
Сигнализатор пламенно-ионизационный довзрывоопасных концентраций СДК-3 во взрывозащищенном исполнении	Органические (в том числе хлорорганические) вещества и их смеси (см. Приложение 8)	Диапазон сигнальных концентраций 5—45 от НКПВ	+30,8—9,2 от НКПВ	5÷50	От 4 до 20 (см. Приложение 6)	Блок БЭ-5 440×200×××392 мм, 22 кг. Блок ПСК 748×350×508 мм, 28 кг
Сигнализатор довзрывоопасных концентраций пневматический СВИП-1 во взрывозащищенном исполнении	Горючие газы, пары и их смеси, в том числе хлорорганические вещества (см. Приложение 6)	Сигнальная концентрация 20 от НКПВ	±10 от НКПВ	5÷50	30	345×200×280 мм, 15 кг
		Переносные приборы				
Сигнализатор довзрывоопасных концентраций СТХ-5А	Горючие газы и пары (см. Приложение 6)	Диапазон сигнальных концентраций 5—50 от НКПВ	—	—20÷40	12	Датчик 144×75×235 мм, 1,6 кг

Продолжение табл. 8.1

Наименование и тип прибора	Определяемый компонент	Шкала прибора, объемная доля, %	Погрешность от диапазона измерения, %	Температура окружающей среды, °С	Время запаздывания показаний, с	Комплектность прибора, габариты, масса
Индикатор взрывоопасности переносной ИВП-1.VI.1	Горючие газы и пары и их смеси, кроме хлор- и серосодержащих (см. Приложение 6)	Сигнальная концентрация 5—57 от НКПВ	+15 ±30 —23 от НКПВ	—20÷50	20	204×128×82 мм, 3 кг
Сигнализатор СГГ-1	Горючие газы и пары	Сигнальные концентрации 18—29 от НКПВ	—	—30÷40	15	180×75×260 мм, 2,4 кг
Сигнализатор СГГ-2	То же	Сигнальные концентрации 10—45 от НКПВ	—	—30÷40	15	180×75×260 мм, 2,4 кг
Сигнализатор СГГ-3	То же	Сигнальные концентрации 10—30 от НКПВ	—	—40÷40	30	180×75×260 мм, 2,4 кг
Метан-сигнализатор рудничный переносной СМС-1	Метан	0—2	±0,3	5÷35	12	152×71×205 мм, 2,5 кг
Метанометр рудничный переносной ИМС-1	Метан	0—3	±0,25 в пределах 0—2 ±0.35 в пределах 2—3	—5÷35	—	105×200×70 мм, 1,5 кг
Сигнализатор ПСИ во взрывозащищенном исполнении	Горючие газы и пары и их смеси (см. Приложение 6)	20 от НКПВ	±10 от НКПВ	—	Цикл контроля 2 мин	300×300×100 мм, 5 кг
Интерферометр ГИК-3	Метан Водород Диоксид углерода	0—3 0—2 0—1	±0,2	—	—	180×105×60 мм, 1,4 кг
Интерферометр шахтный ШИ-10	Метан Диоксид углерода	0—6 0—6	±0,2 ±0,2	—10÷40	60	108×55×184 мм, 1,35 кг
ШИ-11	То же —«—	0—6 0—6	±0,2 ±0,2	—10÷40	—	115×54×184 мм, 1,45 кг
ШИ-12	Метан Диоксид углерода	0—100 0—100	4 4	5÷35	—	115×54×184 мм, 1,4 кг
Сигнализатор загазованности СЗ-1	Метан, пропан, бутан	Сигнальная концентрация 20 от НКПВ	—	—10÷50	60	240×100×220 мм, 5 кг
Интерференционный газоанализатор ИГА	Метан Диоксид углерода	0—6 0—6	±0,3 ±0,3	10÷30	13	135×82×320 мм, 2,56 кг
Сигнализатор метана СШ-2	Кислород Метан	5—20,9 0,5—2 1,0—2	±0,3 ±0,3 ±0,3	5÷35	60	215×150×80 мм, 2,5 кг
Малогабаритный сигнализатор метана СММ-1	Метан	0—3	±0,3	—	45	228×97×65 мм, 1,9 кг

стоянного тока и сопротивлением. Сопротивление выбирают по сравнению с сопротивлением детектора. В этом случае ток в цепи полностью определяется работой детектора, а падение напряжения на сопротивлении пропорционально току.

Процесс образования зарядов в пламени водорода определяет эффективность детектора, от которой зависит абсолютная чувствительность детектора и характер его чувствительности к различным веществам.

Пламенно-ионизационный метод анализа применяют для определения концентраций органических веществ в воздухе на уровне санитарных норм и для контроля довзрывоопасных концентраций индивидуальных органических веществ и их смесей. Пламенно-ионизационные газоаналитические приборы различных конструкций и назначений выпускаются фирмами США, Англии, ФРГ, Японии и Италии. Отечественной промышленностью серийно выпускается пламенно-ионизационный сигнализатор довзрывоопасных концентраций типа СДК-3 (см. табл. 8.1).

Сигнализатор СДК-3 — стационарный автоматический прибор непрерывного действия, предназначенный для контроля довзрывоопасных концентраций органических веществ в воздухе производственных помещений, в том числе хлорорганических веществ. Сигнализатор состоит из блоков ПСК и БЭ-5. Блок ПСК (преобразователь с системами контроля) включает в себя преобразователь ПП и элементы контроля и регулирования газовых и жидкостных потоков. Преобразователь ПП имеет взрывобезопасный уровень взрывозащиты и может устанавливаться во взрывоопасных зонах помещений и наружных установок всех классов. Элементы контроля и регулирования газовых и жидкостных потоков, входящие в состав блока ПСК, не содержат электрических частей, поэтому блок ПСК, как и преобразователь ПП, может устанавливаться во взрывоопасных помещениях. Электронный блок БЭ-5 относится к электрооборудованию общего назначения и должен устанавливаться в невзрывоопасных помещениях. Электронный блок может устанавливаться на расстоянии до 150 м от блока ПСК по пути прокладки кабеля.

Пламенно-ионизационные приборы работают только при принудительном способе подачи анализируемого воздуха в датчик. Основной недостаток данного типа приборов по сравнению с термохимическими сигнализаторами — необходимость наличия источника водорода, что усложняет монтаж и эксплуатацию сигнализатора.

Искровые сигнализаторы. Принцип действия этих сигнализаторов основан на непосредственном испытании на взрываемость с помощью электрической искры контролируемого объема анализируемой среды, предварительно обогащенной в заданном соотношении горючим газом. Благодаря указанному принципу искровые сигнализаторы отличаются от сигнализаторов других типов,

основанных на косвенных методах измерения, тем, что позволяют определять непосредственную характеристику взрывоопасности (например, в долях от нижнего концентрационного предела воспламенения — НКПВ), причем независимо от природы и количества горючих компонентов в анализируемой среде.

Преимущества искровых сигнализаторов перед термохимическими проявляются в возможности анализа особо агрессивных веществ, содержащих хлор, фтор, мышьяк, серу, сурьму, являющихся ядами для чувствительных элементов термохимических сигнализаторов.

Серийно выпускают пневматический сигнализатор СВИП-1, являющийся промышленным автоматическим прибором непрерывного циклического действия (см. табл. 8.1). К недостатку сигнализаторов типа СВИП следует отнести необходимость использования горючего газа для питания прибора, вследствие чего прибор имеет довольно сложную систему подготовки газовой смеси. Все узлы, контактирующие с контролируемой средой, выполнены из коррозионностойкого материала — титана.

На основе метода искусственного воспламенения разработан и выпускается переносной сигнализатор ПСИ-1, являющийся прибором периодического действия. ПСИ-1 не имеет электрического и пневматического питания, все операции (забор пробы, дозирование горючего газа, формирование искры) легко и просто выполняет оператор вручную с помощью насоса типа медицинской груши, дозатора на элементах УСЭППА и пьезозажигалки. В приборе имеется автономный источник горючего газа (водорода), выполненный в виде емкости (объема) с техническим манометром и ниппелем для заправки от баллона высокого давления, а также выходной индикатор ротаметрического типа. Датчик прибора имеет взрывозащищенное исполнение. Приспособления для заправки горючим газом и для забора пробы из труднодоступных мест имеются в комплекте запасных частей (ЗИП). Предусмотрена возможность контроля работоспособности прибора в любой момент простейшим способом. Краткая техническая характеристика прибора приведена в табл. 8.1.

8.3. ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

Промышленные автоматические газоанализаторы в зависимости от принципа действия (метода анализа) подразделяют на механические, звуковые и ультразвуковые, тепловые, магнитные, электрохимические, ионизационные, оптические, полупроводниковые, комбинированные (термомагнитные, оптико-акустические и др.) [324, 325, 330, 331]. В отечественной практике автоматического контроля ПДК вредных веществ в воздухе наиболее широко применяют оптические, главным образом фотоколориметр-

Таблица 8.2. Газоанализаторы контроля предельно допустимых концентраций вредных веществ в воздухе

Наименование и тип прибора	Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/м³	Погрешность от диапазона измерения, %	Температура окружающей среды, °С	Время запаздывания показаний, мин	Комплектность прибора, габариты, масса
		Стационарные приборы				
Газоанализатор фотоколориметрический ФКГ-3М	Хлор	0—2	+20	10÷35	5	Датчик 428×283×350 мм, 20 кг. Вторичный прибор КСП-3П 400×400×367 мм, 25 кг. Панель дистанционного управления ПДУ-А 138×78×120 мм, 45 кг
Газоанализатор фотоколориметрический автоматический «Сирена» во взрывозащищенном исполнении	Сероводород	0—3 0—10 0—30	±20	10÷35	5±0,2	Датчик 424×310×200 мм, 15 кг. Блок управления 515×310×200 мм, 50 кг. Потенциометр 400×400×367 мм, 25 кг
Газоанализатор фотоколориметрический автоматический «Сирена-2» во взрывозащищенном исполнении	Аммиак	0—30	±20	10÷35	5±0,2	Датчик 424×310×200 мм, 15 кг. Блок управления 515×310×200 мм, 50 кг. Потенциометр 400×400×367 мм, 25 кг
Газоанализатор фотоколориметрический автоматический «Сирена-4» во взрывозащищенном исполнении	Фосген	0—1	±20	5÷40	5±0,2	Датчик 424×310×200 мм, 15 кг. Блок управления 515×310×200 мм, 18 кг. Потенциометр 400×400×367 мм, 25 кг
Газоанализатор кулонометрический промышленный «Палладий-М» «Палладий-М1В» во взрывозащищенном исполнении	Оксид углерода	0—40	±10	−10÷50	0,3	— Преобразователь 1, 140×150×150 мм, 1,5 кг. Блок измерительный 180×160×325 мм, 3,2 кг. Вторичный прибор КСП2-005И
«Палладий-М1» в обыкновенном исполнении	—	—	—	—	—	Преобразователь (1 шт.) 140×150×150 мм, 1,5 кг. Блок измерительный 180×160×325 мм, 3,2 кг. Вторичный прибор КСП2-005
«Палладий-М3В» во взрывозащищенном исполнении	—	—	—	—	—	Преобразователь (3 шт.) 140×150×150 мм, 1,5 кг. Блок измерительный 180×280×325 мм, 6,0 кг
«Палладий-М3» в обыкновенном исполнении	—	—	—	—	—	Преобразователь (3 шт.) 140×150×150 мм, 1,5 кг. Блок измерительный 180×280×325 мм, 6,0 кг. Вторичный прибор КСП2-005
«Палладий-М6В» во взрывозащищенном исполнении	—	—	—	—	—	Преобразователь (6 шт.) 140×150×150 мм, 1,5 кг. Блок измерительный 180×440×325 мм, 9,0 кг. Вторичный прибор КСП2-005И
«Палладий-М6» в обыкновенном исполнении	—	—	—	—	—	Преобразователь (6 шт.) 140×150×150 мм, 1,5 кг. Блок измерительный 180×440×325 мм, 9,0 кг. Вторичный прибор КСП2-005
«Палладий 2М»	Оксид углерода	0—3 0—10 0—30 0—100	±25 ±20 ±10 ±10	5÷50	10 10 2 2	Газоанализатор 520×198×535 мм, 20 кг. Преобразователь напряжения 120×178×337 мм, 2,85 кг. Потенциометр 240×320×446 мм, 17 кг
Газоанализатор состава вещества электрохимический «Миндаль» во взрывозащищенном исполнении	Синильная кислота	0—1,5	±10	—	—	Преобразователь 150×150×150 мм, 1,1 кг (число преобразователей от 1 до 6). Блок измерительный 400×320×140 мм, 13 кг
Газоанализатор пламенно-ионизационный «Гамма-М»	Бензол	0—9 0—22,5 0—45	±20	10÷35	1	Блок ПД 400×675×265 мм, 26 кг. Блок БЭ-1 270×297×190 мм, 2 кг. Блок БЭ-3

Продолжение табл. 8.2

Наименование и тип прибора	Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/м³	Погрешность от диапазона измерения, %	Температура окружающей среды, °С	Время запаздывания показаний, мин	Комплектность прибора, габариты, масса
	Стирол	0—12 0—30	±20	10÷300	5	531×297×190 мм, 10 кг. Вторичный прибор КСП-3
	Винилхлорид	0—60 0—28 0—70 0—140	±20	10÷35	1	
	Дихлорэтан	0—27 0—67 0—135	±20	10÷35	1	
Газоанализатор углеводородов 323 ИН-01	Сумма углеводородов		±10	10÷35	—	Блок анализа и блок подготовки газа 200×480×550 мм, 20 кг
	Метан	0—50, 0—250				
Газоанализатор углеводородов 623 ИН-02	Сумма углеводородов и метан	0—5 0—15 0—50	±15	10÷35		Блок БА-200 488×278×555 мм. БР-001 488×278×578 мм. БАУЗ-001 488×170×480 мм. БПР-005 488×278×510 мм, не более 100 кг
	Сумма углеводородов за вычетом метана в атмосферном воздухе					
Газоанализатор аэрозольно-ионизационный «Нитрон» во взрывозащищенном исполнении	Диоксид азота	0—5	±20	5÷40	0,5	Блок ПМК 320×243×415 мм, 28 кг. РПУ 520×400×200 мм, 36 кг. КСП4И 400×400×367 мм, 25 кг
Газоанализатор 652ХЛ-01	Озон в атмосферном воздухе	0—0,05 0 — 0,15 0—0,5 0—1,5	±20	—40÷40 (температура анализируемого воздуха)	3	Блок управления 490×170×550 мм. Блок электронный 490×170×550 мм. Блок анализа 490×290×570 мм. Блок побудителя расхода 490×290×570 мм, 80 кг
Газоанализатор 645ХЛ-01	Оксид, диоксид и сумма оксидов азота в атмосферном воздухе	0—0,25 0—0,75 0—2,5 0—7,5	Для отдельных компонентов ±20, для суммы ±30	То же	3	Блок БАУЗ-001 490×170×550 мм. БЭ-001 490×170×550 мм. БА-1СО 490×290×570 мм. БПР-001 490×290×570 мм, 90 кг
Газоанализатор хемилюминесцентный «Платан-1»	Арсин	0—0,2	±25	—	—	Преобразователь 480×510×220 мм, 30 кг. Регистрирующий прибор РП 160-09 240×440×320 мм, 15 кг
Газоанализатор 667-ФФ01	Диоксид серы	0—0,5 0—1,5 0—5,0	±20	10÷35	4	Блок БАУ 1-001 490×170×550 мм, 14 кг. БЭ-003 490×170×550 мм, 18 кг. БА-300 490×290×570 мм, 28 кг. БПР-003 490×290×550 мм, 20 кг
Газоанализатор ГИАМ-1	Оксид углерода	0—40 0—80 0—160	±5	10÷35		1685×600×650 мм, 230 кг
Инфракрасный оптикоакустический фазометрический газоанализатор ИФАН в обыкновенном исполнении, модификация ИФАН-3	То же	0—0,005% (об.)	±10	10÷35	1	Преобразователь газоаналитический ОАЗИС 1, потенциометр типа КСП2, панель дистанционного управления ПДУ-А (2 шт.), фильтр воздуха ФВ-1,6 (2 шт.), газоочистное устройство ГОУ1-ХЛ4, переключатель газовый ГП-1УХЛ4 (2 шт.)
Газоанализатор ГАИ-1:	Оксид углерода в отработанных газах карбюраторных автомобильных двигателей	0—5% (об.), 0—10% (об.)	±5	—	1/6	
с питанием от сети постоянного тока напряжением 12 В						140×330×280 мм, 6 кг
с питанием от сети переменного тока напряжением 220 В						140×330×280 мм. Блок питания 320×190×80 мм, 11 кг

Продолжение табл. 8.2

Наименование и тип прибора	Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/м³	Погрешность от диапазона измерения, %	Температура окружающей среды, °С	Время запаздывания показаний, мин	Комплектность прибора, габариты, масса
Газоанализатор ГАИ-2	Оксид углерода	0—2% (об.) 0—5% (об.)	±0,08 ±0,2	—	—	13 кг
	Диоксид углерода	0—16% (об.)	±0,64			
Газоанализатор «Паллади-МПІ»	Оксид углерода	0—200	±10	—10÷50	0,33	70×125×28 мм, 0,3 кг
Газоанализатор кулонометрический «Атмосфера-11М»	Хлор	0—0,2 0—1,0	±20	—20÷50	1	Датчик 490×196×295 мм, 10 кг
	Озон	0—0,1 0—0,5	±20	—20÷50	1	Блок зарядный 219×191×141 мм, 5 кг. Блок питания 183×115×200 мм, 5 кг. ПМП-2-4025, фильтр ФПЦ-1-4-2 (12 шт.), РМ-А-0,1 ГУЗ, вентиль сильфонный (3 шт.), не более 105 кг
Газоанализатор лазерный ЛГА	Метан	0—1·10⁻³% (об.) 0—1·10⁻²% (об.) 0—1·10⁻¹% (об.) 0—1% (об.)	±50	—10÷40	1/6	Измерительная стойка 600×800×530 мм, 56 кг. Фотометрический блок 396×850×396 мм, 28 кг. Основание 980×100×450 мм, 28 кг
		Переносные приборы				
Газоанализатор кулонометрический «Атмосфера-1М»	Диоксид серы	0—0,5 0—2,0 0—10,0	±20	—20÷50	1	Датчик 490×196×295 мм, 10 кг. Блок зарядный 219×191×141 мм, 5 кг. Блок питания 183×115×200 мм, 5 кг
	Сероводород	0—0,05 0—0,5	±50	—20÷50	1	

рические, электрохимические, ионизационные и хемилюминесцентные газоанализаторы (табл. 8.2).

Фотоколориметрические газоанализаторы. Действие указанных приборов основано на цветных избирательных реакциях между реактивом-индикатором в растворе, на ленте или специальном порошке и анализируемым компонентом газовоздушной смеси. При этом мерой концентрации определяемого компонента является интенсивность окраски образующихся продуктов реакции. Фотоколориметрические газоанализаторы обладают довольно высокой чувствительностью и избирательностью, что достигается выбором характерного химического реактива, используемого для приготовления индикаторного средства.

Преимуществом фотоколориметрического метода является возможность создания на его основе универсальных конструкций, так как один и тот же прибор с разными индикаторными растворами может быть использован для определения различных вредных веществ. Определяющим при этом является наличие фотоколориметрической методики для автоматического анализа, отвечающей следующим требованиям: устойчивость реактивов во времени, минимальное время образования окрашенного соединения, чувствительность и специфичность реакции, отсутствие сложных операций (кипячение, экстракция), небольшое число реактивов, их невысокая токсичность, пожаро- и взрывоопасность, доступность, несложность приготовления растворов.

По принципу действия фотоколориметрические газоанализаторы подразделяют на жидкостные, ленточные и порошковые.

В жидкостных газоанализаторах реакция протекает в растворе, а концентрацию определяемого компонента измеряют по светопоглощению раствора. Достоинством приборов этого типа является более высокая точность измерения и возможность применения индикаторных растворов, содержащих концентрированные кислоты, что важно для контроля малореакционных при обычных условиях веществ (формальдегид, спирты, углеводороды). Однако в связи с наличием в них ряда механических устройств, обеспечивающих перекачивание и дозирование жидкости и газов, их конструкция отличается сравнительной сложностью и громоздкостью, что препятствует широкому их внедрению в практику.

Разработана базовая конструкция жидкостного фотоколориметрического газоанализатора в искробезопасном исполнении типа ФЖС. Погрешность прибора $\pm 15\%$ от диапазона измерений, время цикла не более 15 мин. Разработаны модификации прибора для определения формальдегида и сероуглерода со шкалами 0—1 и 0—20 мг/м^3 соответственно. Проводят работы по усовершенствованию данного прибора.

В автоматических газоанализаторах ленточного типа химическая реакция протекает на текстильной или бумажной ленте, пропитанной соответствующими реагентами заранее (сухая инди-

каторная лента) либо непосредственно перед ее фотоколориметрированием (мокрая индикаторная лента). О концентрации определяемого вещества судят по ослаблению светового потока, отраженного от участка индикаторной ленты, изменившей окраску в ходе анализа. Применение индикаторных лент позволило упростить конструкцию приборов, уменьшить их габариты и массу, повысить надежность в работе.

В нашей стране создан газоанализатор типа «Сирена», в котором в качестве первичного измерительного преобразователя используют индикаторный порошок [332]. В основу работы этого газоанализатора положен принцип многократного использования окраски поверхности индикаторного порошка под действием содержащегося в воздухе анализируемого газа или пара химического вещества. Газоанализаторы типа «Сирена» надежны в эксплуатации, просты в обращении и могут быть использованы в системах автоматического газового анализа. В газоанализаторах имеется цифровая индикация о прохождении тактов программы, о концентрации, а также сигнализация неисправности. Газоанализатор имеет взрывозащищенное исполнение и конструктивно состоит из трех блоков: датчика, блока управления и потенциометра типа КСП-4. Метрологическое обеспечение газоанализатора осуществляется поэлементно-эквивалентным методом с помощью физических эквивалентов. При этом не требуется аттестованных газовых смесей, и поверка может проводиться на местах эксплуатации.

Краткие технические характеристики газоанализаторов типа «Сирена» приведены в табл. 8.2.

Электрохимические газоанализаторы. Из электрохимических методов анализа для создания автоматических газоанализаторов наиболее широко используют кулонометрический и кондуктометрический методы.

Принцип действия кондуктометрических газоанализаторов заключается в поглощении газовой смеси жидкой средой и измерении электропроводности раствора. К недостаткам метода относится низкая избирательность, необходимость частой смены электролита и отсутствие линейной зависимости между сигналом прибора и измеряемой концентрацией.

Кулонометрический анализ газов основан на измерении токов электродной реакции, в которую вступает определяемое вещество, являющееся деполяризатором, непрерывно подаваемое в электролитическую ячейку с потоком анализируемого газа. В соответствии с характером протекающей на электроде реакции кулонометрический метод может использоваться для определения восстановителей или окислителей.

В отличие от других электрохимических методов (полярографического, кондуктометрического, потенциометрического и др.) при кулонометрическом методе ток определяется лишь количеством электрохимически активного вещества, подаваемого в ячей-

ку, и мало зависит от факторов, обычно влияющих на результаты измерений другими методами: температуры, состояния поверхности электродов, интенсивности перемешивания и др.

Большие возможности кулонометрических газоанализаторов позволяют иметь несколько диапазонов измерения, охватывающих концентрации как на уровне ПДК в атмосферном воздухе, так и при значительных превышениях ПДК.

На принципе потенциометрической кулонометрии основана работа газоанализатора «Атмосфера-1М», предназначенного для определения содержания диоксида серы и сероводорода в атмосферном воздухе и воздухе производственных помещений. При определении диоксида серы в газовой смеси используют предварительную его реакцию с иодом с образованием иодоводорода, который затем электроокисляется на измерительном электроде электрохимической ячейки.

Кулонометрический газоанализатор «Атмосфера-11М» предназначен для определения хлора и озона в атмосферном воздухе и воздухе производственных помещений. Это переносной показывающий прибор непрерывного действия, обеспечивает автоматическую запись показаний и может быть использован в различных системах сигнализации. При контроле озона и хлора в газовой смеси используют предварительную их реакцию с бромидом натрия с образованием брома, который затем количественно электровосстанавливается на измерительном электроде; возникающий электрический ток является мерой концентрации озона. При этом электрохимическая ячейка работает в режиме гальванического элемента.

Основные элементы газоанализатора типа «Атмосфера» — датчик, блок питания, блок зарядный, самопишущий потенциометр, самопишущий милливольтметр, преобразователь. Датчик газоанализатора выполнен в виде переносного блока, состоящего из двух съемных узлов — измерительного устройства и усилителя, которые крепятся к лицевой панели. В измерительном устройстве смонтирована пневматическая схема, а в узле усилителя — электрическая. Технические характеристики выпускаемых в нашей стране электрохимических газоанализаторов типа «Атмосфера», ГКП-1, «Миндаль» и «Палладий-М» приведены в табл. 8.2.

Стационарный кулонометрический газоанализатор «Палладий-М» для автоматического контроля оксида углерода в воздухе выпускается промышленностью в шести исполнениях, различающихся по числу каналов измерения и по защищенности от воздействия окружающей среды (в обыкновенном и взрывозащищенном исполнениях). Газоанализатор «Палладий-2М», предназначенный для измерения оксида углерода в атмосферном воздухе, применяют в стационарных условиях и в условиях передвижных лабораторий [264]. Принцип действия газоанализатора основан

на методе потенциостатической амперометрии, заключающемся в измерении тока электрохимической ячейки.

Газоанализатор состоит из газового и измерительного блоков. Блоки установлены в одном корпусе. В газовом блоке размещены элементы газоподготовки и электрохимическая ячейка. В измерительном блоке расположена электронная схема, с помощью которой обеспечивается потенциостатический режим электрохимической ячейки и измерение тока электрохимического окисления оксида углерода. В газовом блоке установлены фильтр воздуха, химический фильтр, электрохимическая ячейка, побудитель расхода газа и увлажнитель. В измерительном блоке установлены блоки питания, потенциостат, отсчетное устройство и трансформатор.

Газоанализатор «Палладий-МП1» предназначен для измерения содержания оксида углерода в воздухе рабочей зоны и представляет собой автоматический электрохимический непрерывного действия переносной показывающий и сигнализирующий (со звуковой и световой сигнализацией) прибор. Принцип действия газоанализатора основан на методе потенциостатической амперометрии, заключающемся в измерении тока электрохимического окисления оксида углерода на рабочем электроде ячейки. При окислении углерода на рабочем электроде ячейки, находящемся при заданном потенциале, протекает реакция окисления кислородом оксида углерода до диоксида углерода. Электрод сравнения в реакции не участвует, имеет постоянный потенциал в растворе электролита и служит в качестве точки отсчета при задании потенциала рабочего электрода. Газоанализатор имеет взрывозащищенное исполнение и является восстанавливаемым однофункциональным прибором. Питание газоанализатора осуществляется от встроенного источника питания (батарея типа «Корунд»). Достоинствами прибора являются малые масса (не более 0,3 кг) и габариты (70×125×28 мм), широкий диапазон измеряемых концентраций оксида углерода (0—200 мг/м^3) и возможность работы в широком интервале температур окружающей среды (от —10 до +50 °С).

Ионизационные газоанализаторы. Ионизационный способ газового анализа основан на зависимости ионного тока, возникающего в процессе ионизации исследуемого газа, от содержания контролируемого компонента. Из известных способов ионизации газов (ионизация пламенем, тлеющим разрядом, радиоактивным излучением и облучением коротковолновым светом) при разработке газоанализаторов наиболее часто используют ионизацию пламенем и радиоактивное излучение.

Преимуществами ионизационного метода являются низкий порог чувствительности, широкий диапазон измерения, достаточная надежность и стабильность работы, быстродействие, возможность создания датчиков для систем газового контроля с уни-

фицированным электрическим сигналом. Основной недостаток пламенно-ионизационных газоанализаторов состоит в их низкой избирательности к отдельным органическим компонентам при их совместном присутствии. С помощью пламенно-ионизационного газоанализатора определяют либо их сумму, либо концентрацию компонентов с превалирующими ионизационными эффективностями. Для повышения специфичности анализа на этих приборах используют избирательный перевод контролируемых компонентов в аэрозольную фазу.

На пламенно-ионизационном принципе основана работа газоанализатора «Гамма-М» для измерения концентрации бензола, дихлорэтана, стирола и винилхлорида и газоанализаторов углеводородов типа 323 ИН-01, 623 ИН-02.

Газоанализатор «Гамма-М» представляет собой стационарный автоматический непрерывнодействующий показывающий и регистрирующий прибор. Прибор имеет три диапазона измерения, соответствующие 0—10, 0—25 и 0—50 ppm метана. Основная приведенная погрешность газоанализатора по метану на всех диапазонах измерения не более $\pm 15\%$ от величины диапазона. Время задержки выходного сигнала и время установления показаний по метану не превышают соответственно 20 и 40 с.

Первичным измерительным преобразователем газоанализатора является пламенно-ионизационная камера, к которой подводятся два газовых потока: поток водорода с анализируемым газом и поток воздуха для поддержания горения водородного пламени. При отсутствии в поступающих в камеру газовых потоках органических веществ пламя в камере имеет низкую электропроводность и возникающий в камере под влиянием электрического поля фоновый ионизационный ток равен примерно 10^{-11} А. Появление в анализируемом газе органических веществ и последующая ионизация их в водородном пламени приводят к резкому увеличению электропроводности пламени и соответственному увеличению ионизационного тока между электродами. При этом ионизационный ток пропорционален количеству органических веществ, поступающих в камеру в единицу времени.

Ток, возникающий в ионизационной камере, поступает на электронный блок, где он усиливается. Выход электронного блока рассчитан на подключение стандартного самопишущего потенциометра. Перед поступлением в ионизационную камеру потоки водорода, анализируемого газа и воздуха для поддержания горения очищаются, их расход стабилизируется в коммуникациях, расположенных в специальном блоке. Датчик прибора имеет взрывозащищенное исполнение.

Газоанализатор типа 323 ИН-01 предназначен для измерения суммарной концентрации углеводородов с целью контроля газоочистных установок. Функциональное назначение газоанализатора — измерение концентрации метана в воздухе в диапазоне

0—50 и 0—250 мг/м^3. Газоанализатор выполнен в виде отдельных блоков: блока анализа БА-201 и блока подготовки газа БПГ-002, в которых размещены электронные и газовые узлы.

Газоанализатор типа 623 ИН-02 предназначен для определения суммы углеводородов, метана и суммы углеводородов за вычетом метана в атмосферном воздухе. В газоанализаторе одновременно работают два пламенно-ионизационных датчика. Поток анализируемого воздуха делится на две равные части. На один датчик, регистрирующий общую сумму углеводородов, анализируемый воздух поступает без изменения. Другая часть потока проходит через устройство разделения углеводородов, в котором происходит отделение метана от остальных углеводородов. Второй датчик регистрирует только метан. Значение концентрации суммы углеводородов за вычетом метана получается как электрическая разность сигналов датчиков. Область применения газоанализатора 623 ИН-02 — контроль загрязнения атмосферного воздуха в составе газоизмерительной автоматической многоканальной системы (ГАМС) автоматической станции контроля загрязнения атмосферы. Газоанализатор может быть также применен автономно.

Конструктивно газоанализатор выполнен в виде комплекса, состоящего из блока анализа БА-200, блока разделения углеводородов БР-001, блока автоматического управления БАУ3-001 и побудителя расхода БПР-005.

Газоанализатор «Нитрон» представляет собой стационарный автоматический прибор непрерывного действия с выводом информации на встроенный показывающий прибор, шкала которого отградуирована в единицах измеряемой концентрации диоксида азота [333]. Предусмотрен также электрический вывод для подключения стандартного регистрирующего потенциометра типа КСП4И с диапазоном измерения 0—10 мВ и искробезопасным выходом. Работа газоанализатора основана на аэрозольно-ионизационном методе, заключающемся в селективном переводе диоксида азота в аэрозоль с помощью паров диэтиламина с последующим детектированием аэрозольных частиц в ионизационной камере, содержащей радиоактивный источник ионизирующего бета-43 излучения.

Газоанализатор имеет блочно-модульное исполнение и состоит из двух блоков — блока преобразователя малых концентраций и блока регистрации, питания и управления РПУ. В блоке ПМК установлен стандартный радиоактивный источник бета-излучения типа БИС-10, содержащий изотоп стронций-90. Активность источника 30 мКи. Блок ПМК имеет взрывозащищенное исполнение и устанавливается непосредственно в месте отбора пробы, а блок РПУ и потенциометр КСП4И устанавливаются вне взрывоопасного помещения на расстоянии до 300 м. Функциональные узлы блока ПМК выполнены в виде отдельных конструктивно оформлен-

ных блоков: ионизационная камера ИК-О, смеситель реагента РН, термокомпенсатор ТКН, усилитель постоянного тока УПТН, блок пневмопитания ППН и узел радиоактивного источника.

Преобразование концентрации диоксида азота в электрический сигнал осуществляется в блоке ПМК следующим образом. В межэлектродном пространстве ионизационной камеры радиоактивным источником бета-излучения постоянно ионизируется пропускаемая смесь анализируемого воздуха и паров реагента. Пары аэрозолеобразующего реагента поступают в блок ИК-О из блока РН. Проход газа через камеру и подача газа в блок РН осуществляется с помощью блока ППН. Сигнал с ионизационной камеры поступает на усилитель постоянного тока (блок УПТН), а далее — во внешнюю цепь (в блок ППУ).

При отсутствии в анализируемом воздухе паров определяемого компонента в ионизационной камере образуется начальный (фоновый) ток. При этом формируется нулевой выходной сигнал газоанализатора. При появлении в анализируемом воздухе загазованности контролируемый компонент (диоксид азота) вступает в химическую реакцию с парами реагента — диэтиламина. Пары диэтиламина обладают свойствами избирательного реагирования с содержащимся в анализируемом воздухе диоксидом азота. В результате реакции образуется вещество с низким давлением насыщенных паров, которое конденсируется с образованием аэрозольных частиц. Воздух со взвешенными частицами, проходя через рабочий объем камеры, вызывает уменьшение ионизационного тока. Изменение тока, пропорциональное концентрации аэрозольных частиц, является мерой концентрации диоксида азота.

Газоанализатор «Нитрон» избирательно определяет концентрацию диоксида азота в диапазоне 0—5 мг/м^3 в присутствии следующих неконтролируемых примесей: амины (по диэтиламину), спирты (по этанолу), диоксид серы, углерод (по метану), пары кислот (по азотной кислоте), оксид и диоксид углерода в концентрациях соответственно до 50, 100, 10, 100, 5, 200 и 200 мг/м^3.

Хемилюминесцентные и флуоресцентные газоанализаторы. Принцип работы хемилюминесцентных газоанализаторов основан на измерении интенсивности люминесценции продуктов химической реакции определяемого компонента с реагентом, а флуоресцентных — на измерении интенсивности флуоресценции определяемого компонента под действием УФ-излучения. Хемилюминесцентный метод положен в основу работы газоанализаторов 645ХЛ-01 и 652ХЛ-01, флуоресцентный — в основу работы газоанализатора 667ФФ-01.

Газоанализатор типа 645ХЛ-01 предназначен для непрерывного автоматического измерения концентрации оксида, диоксида азота и их суммы в атмосферном воздухе. Принцип работы основан на детектировании светового излучения, возникающего при хемилюминесцентной реакции между оксидом азота и озоном.

Входит в состав газоизмерительной автоматической многоканальной системы автоматической станции контроля загрязнения атмосферы и автономно. Прибор имеет блочно-модульное исполнение и состоит из блоков: анализа БА-100, электронного БЭ-101, побудителя расхода БПР-001 и автоматического управления БАУ3-001.

Газоанализатор типа 652ХЛ-01 является автоматическим самопишущим и показывающим прибором, который предназначен для непрерывного измерения содержания озона в атмосферном воздухе. В основу работы прибора положена хемилюминесцентная реакция озона с этиленом в соответствующих условиях, сопровождающаяся излучением, интенсивность которого пропорциональна концентрации озона в анализируемой смеси. Входит в состав автоматической станции контроля загрязнения атмосферы и автономно. Прибор имеет блочно-модульное исполнение и состоит из следующих функциональных блоков: блока автоматического управления БАУ1-001, блока электронного БЭ-003, блока анализа БА-400, блока побудителя расхода БПР-002 и установки газовой УСГ-001. Блоки выполнены в унифицированных типовых каркасах.

Газоанализатор типа 667ФФ-01 предназначен для определения концентрации диоксида серы в атмосферном воздухе. Входит в состав газоизмерительной автоматической многоканальной системы автоматической станции контроля загрязнения атмосферы, а также может применяться автономно. Прибор имеет двухканальную дифференциальную структуру. Через флуоресцентную камеру непрерывно пропускают анализируемую газовую смесь, содержащую диоксид серы. «Нулевой» и реперный газы вырабатываются соответствующими встроенными устройствами. Принцип работы прибора основан на регистрации флуоресцентного излучения молекул диоксида серы, возникающего под воздействием возбуждающего ультрафиолетового излучения. Возбуждение молекул диоксида серы осуществляется в спектральной области 220—240 нм, выделяемой с помощью первичного светофильтра из спектра излучения импульсной ксеноновой лампы ИСК 20-1. Флуоресценция молекул диоксида серы регистрируется под углом 90° к направлению возбуждающего излучения фотоэлектронным умножителем в спектральной области 260—270 нм, выделяемой вторичным светофильтром.

Исполнение газоанализатора — блочно-модульное, предусматривающее возможность раздельной наладки блоков. Он состоит из четырех основных блоков: побудителя расхода БПР-003, анализа БА-300, электронного БЭ-003 и автоматического управления БАУ1-001. Краткие технические характеристики описанных хемилюминесцентных и флуоресцентного газоанализаторов приведены в табл. 8.2.

Оптико-акустические газоанализаторы. Принцип работы дан-

ных газоанализаторов основан на оптико-акустическом эффекте, заключающемся в том, что газ при прерывистом ИК-облучении в замкнутом пространстве периодически нагревается и охлаждается. При этом происходит колебание давления анализируемой газовой смеси. Из обширной группы оптико-акустических газоанализаторов наиболее новыми и совершенными являются стационарные автоматические показывающие и регистрирующие приборы непрерывного действия для измерения концентрации оксида углерода в воздухе типа ГИАМ-1 и ИФАН-3. Газоанализаторы выпускают в обыкновенном исполнении. Краткие технические характеристики оптико-акустических газоанализаторов приведены в табл. 8.2.

Лазерный газоанализатор типа ЛГА. Газоанализатор типа ЛГА предназначен для измерения концентрации метана в атмосферном воздухе в диапазонах $0—10^{-3}$, $0—10^{-2}$, $0—10^{-1}$ и 0—1%. Входит в состав передвижных лабораторий для оперативного обследования трасс магистральных и городских газопроводов с целью обнаружения утечки газа. Принцип действия газоанализатора основан на лазерном прямом абсорбционном методе измерения, который заключается в резонансном поглощении излучения метана на длине волны 3,39 мкм. В качестве источника излучения используют газовый лазер, частота излучения которого совпадает с частотой резонансного поглощения излучения метаном. Такое совпадение обеспечивает высокую избирательность и чувствительность измерения.

Анализатор может устанавливаться на автомобиле типа УАЗ-452 для измерения в движении со скоростью до 10 км/ч. Прибор оснащен световой и звуковой сигнализацией. К нему можно подключить самопишущий прибор для регистрации показаний. Выпускается в двух исполнениях: с питанием от источников переменного и постоянного тока. Газоанализатор включает: фотометрический блок, который выдает сигнал, пропорциональный поглощению лазерного луча в анализируемом газе; измерительную стойку, предназначенную для подготовки пробы и обработки сигналов, поступающих от фотометрического блока; основание, на котором крепятся измерительная стойка и фотометрический блок.

8.4. МАГНИТНЫЕ И ТЕРМОМАГНИТНЫЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ КИСЛОРОДА

Принцип работы данных приборов основан на изменении физических свойств газовой смеси под воздействием магнитного поля. Высокая парамагнитная восприимчивость кислорода позволила разработать на этой основе автоматические газоанализаторы для его контроля в газовых смесях. Парамагнитные газы характеризуются отрицательным температурным коэффициентом магнитной восприимчивости. Нагретая газовая смесь, содержащая па-

рамагнитный компонент, движется в сторону более слабого магнитного поля. Такое движение называют термомагнитной конвекцией, она пропорциональна концентрации парамагнитного компонента в смеси. Принцип термомагнитной конвекции использован в ряде конструкций отечественных газоанализаторов кислорода.

Газоанализатор кислорода типа «Оскар» предназначен для непрерывного измерения объемной концентрации кислорода в любых газовых композициях. Принцип действия газоанализатора основан на использовании парамагнитных свойств кислорода. Анализируемая газовая смесь проходит через измерительные трубки газоанализатора, которые расположены в пульсирующем магнитном поле воздушного зазора электромагнита. Вследствие этого на парамаг-

Таблица 8.3. Приборы для определения кислорода в воздухе и газовых смесях (температура окружающей среды от —10 до +50 °С, время запаздывания 45 с)

Наименование и тип прибора	Определяемый компонент	Диапазон измерения, объемная доля (%)	Погрешность от диапазона измерения, %	Комплектность прибора, габариты, масса
Газоанализатор термомагнитный ГТМК-16 в обыкновенном исполнении	Кислород в двухкомпонентных смесях	0—1	±4	Первичный преобразователь 240××240×260 мм, 12,0 кг. Промежуточный преобразователь 170×150×350 мм, 7,0 кг. Блок цифровой индикации 150×90×320 мм, 2,5 кг. Блок подготовки газа 210×190×350 мм, 10,0 кг
		0—2	±4	
		0—5	±2	
		0—10	±2	
		0—20	±2	
		0—50	±2	
		0—100	±2	
		15—25	±2	
		20—80	±2	
		50—100	±2	
		80—100	±2	
		95—100	±4	
Газоанализатор термомагнитный ГТМК-16В во взрывобезопасном исполнении	Кислород в двухкомпонентных смесях	0—1	±4	То же
		0—2	±4	
		0—5	±2	
		0—10	±2	
		0—20(21)	±2	
Газоанализатор кислорода «Оскар»	Кислород в газовых композициях	Основной вариант:		610×560×280 мм, 40 кг
		0—1	±4 до 10% ±2,5 для диапазона выше 10%	
		0—2		
		0—5		
		0—10		
		0—20		
		Дифференциальный вариант:		
		0—2		
		0—4		
		0—10		
		0—20		
		0—40		

нитный газ, находящийся в измерительных трубках, действует направленная сила. Возникают импульсы давления, которые преобразуются конденсаторным микрофоном в электрический сигнал.

Основными блоками газоанализатора являются регулятор давления, анализатор, детектор расхода, блоки электроники и блок термостата. Анализатор предназначен для преобразования и выдачи сигнала на электронные блоки. Детектор расхода служит для контроля расхода анализируемого газа, электронные блоки осуществляют усиление и преобразование сигнала, поступающего от анализатора, блок термостата предназначен для стабилизации температуры в газоанализаторе. Все узлы газоанализатора смонтированы в корпусе из листовой стали.

Термомагнитные газоанализаторы типа ГТМК-16 предназначены для непрерывного измерения и выдачи на измерительные и регистрирующие приборы информации об объемной доле кислорода в двухкомпонентных газовых смесях. Газоанализаторы представляют собой многоблочную конструкцию, состоящую из: первичного преобразователя взрывобезопасного исполнения, блока подготовки газа, не содержащего электрических цепей, промежуточного преобразователя и блока цифровой индикации обыкновенного исполнения.

Краткие технические характеристики газоанализаторов кислорода приведены в табл. 8.3.

8.5. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫБОРУ МЕСТ ОТБОРА ПРОБ ВОЗДУХА И К УСТАНОВКЕ ДАТЧИКОВ АВТОМАТИЧЕСКИХ АНАЛИЗАТОРОВ КОНТРОЛЯ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ

На каждом промышленном предприятии для всех производств, цехов, отделений и участков должен быть определен перечень пожаро- и взрывоопасных и вредных веществ, которые могут выделяться в воздух производственных помещений при ведении технологического процесса с указанием нижних концентрационных пределов воспламенения (НКПВ) в %(объемн.) или в г/м^3, а также предельно допустимых концентраций (ПДК) в мг/м^3 в воздухе рабочей зоны, который должен быть утвержден главным инженером.

При наличии в воздухе производственных помещений химических веществ, обладающих токсичными и пожаро- и взрывоопасными свойствами, необходимо устанавливать газоанализаторы для контроля ПДК в воздухе рабочей зоны и сигнализаторы для контроля довзрывоопасных концентраций в воздухе производственных помещений [334, 335]. При этом установка сигнализаторов довзрывоопасных концентраций не требуется, если по проектным решениям исключается возможность превышения концентрации газов и паров 50% от НКПВ и места установки пробоотборных устройств сигнализаторов довзрывоопасных концентраций и газоанализаторов для контроля ПДК совпадают.

При проектировании, монтаже и эксплуатации сигнализаторов и газоанализаторов следует соблюдать «Правила устройства электроустановок (ПУЭ—76)», «Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей и правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей» и инструкции заводов-изготовителей, прилагаемые к приборам. Автоматический контроль довзрывоопасных концентраций химических веществ с помощью сигнализаторов должен осуществляться в производственных помещениях с взрывоопасными зонами классов В-1, В-1а и В-1б по ПУЭ—76, в которых имеются источники выделения взрывоопасных и пожаро- и взрывоопасных газов и паров. Необходимо также предусматривать автоматический контроль воздушной среды с помощью сигнализаторов и в заглубленных помещениях, куда возможно затекание извне взрывоопасных газов и паров с плотностью относительно воздуха 1,0 и выше с учетом поправки на температуру.

Сигнализаторы довзрывоопасных концентраций следует устанавливать только для тех химических веществ, которые включены в инструкции по эксплуатации или в другую нормативно-техническую документацию заводов-изготовителей на данные приборы. При отсутствии необходимых приборов проектные, конструкторские организации и предприятия должны принимать меры по организации их разработки.

Сигнализаторы при концентрации газов и паров 5—50% от НКПВ или газоанализаторы при концентрациях вредных веществ, превышающих ПДК, должны автоматически включать предупредительную сигнализацию, оповещающую о наличии в помещении опасных концентраций взрывоопасных или вредных веществ, с одновременным включением аварийных вентиляционных установок. В производственных помещениях, в которых возможно внезапное поступление больших количеств взрывоопасных веществ, по усмотрению разработчиков, наряду с включением предупредительной сигнализации и аварийной вентиляции должно предусматриваться автоматическое или ручное отключение всего или части технологического оборудования, если концентрации газов и паров в воздухе превышают 50% от НКПВ.

Световая и звуковая сигнализации должны быть предусмотрены: при периодическом обслуживании технологического оборудования на входе в помещение (допускается установка двух попеременно мигающих световых сигналов); при постоянном обслуживании технологического оборудования у рабочих мест обслуживающего персонала (допускается установка общего светового и звукового устройства на несколько рабочих мест в пределах одного производственного помещения). Необходимо также устанавливать световую и звуковую сигнализации в операторских и диспетчерских пунктах.

Запрещается установка кнопки гашения звукового сигнала в производственных помещениях.

Световое устройство должно быть установлено в хорошо обозреваемом месте и размещено обособленно от световых устройств контролируемых параметров технологического процесса.

Отбор проб анализируемого воздуха при использовании автоматических сигнализаторов довзрывоопасных концентраций и газоанализаторов ПДК следует предусматривать в местах наиболее вероятного скопления газов и паров в зависимости от их свойств, количества, а также конструктивных особенностей оборудования и помещений на минимальном расстоянии по горизонтали.

Места отбора проб воздуха на анализ определяются проектными и конструкторскими организациями, а на действующих предприятиях — руководством предприятия по согласованию с проектными организациями, с учетом характера производств, устройств вентиляционных систем, объемов производственных помещений и других факторов, обеспечивающих безопасность производств.

На группу агрегатов (аппаратов) допускается установка одного пробоотборного устройства к датчику сигнализатора при условии, если расстояние от места отбора проб до наиболее удаленной точки возможных утечек и паров в этой группе агрегатов (аппаратов) не более 3 м по горизонтали для помещений объемом до 2000 м^3 и не более 4 м по горизонтали — для помещений объемом более 2000 м^3.

В помещениях компрессорных и насосных сжатых и сжиженных газов отбор проб анализируемого воздуха к датчику сигнализатора довзрывоопасных концентраций следует предусматривать в местах наиболее вероятного скопления газов перекачиваемой среды на расстоянии не более 1 м по горизонтали от них.

На каждый компрессор или насос (группу насосов) следует устанавливать один датчик. Допускается один датчик на два (три) компрессора, из которых один рабочий, второй (третий) — резервный при установке автоматических переключателей газовых потоков.

В производствах, где установлено технологическое оборудование для разнородных горючих газов и легковоспламеняющихся жидкостей, отбор проб рекомендуется выполнять от каждой группы технологического оборудования на соответствующие (по газам и парам) датчики.

В складских помещениях для хранения легковоспламеняющихся жидкостей и горючих газов, а в обоснованных случаях и в заглубленных производственных помещениях, куда возможно затекание взрывоопасных газов и паров, следует устанавливать по одному пробоотборному устройству на каждые 100 м^2 площади помещения, но не менее одного на помещение. Рекомендуется также установка пробоотборных устройств в приямках наружных установок, относящихся по ПУЭ—76 к взрывоопасным зонам класса В-1г.

Пробоотборные устройства сигнализаторов довзрывоопасных концентраций следует размещать по высоте помещений в соответствии с плотностями газов и паров, приведенными в табл. 8.4, с учетом поправки на температуру: при выделении газов и паров с плотностью относительно воздуха менее 1,0 — на высоте от 0,5 до 0,7 м над источником; при выделении газов и паров с плотностью относительно воздуха от 1,0 до 1,5 — на высоте источника или ниже его не более чем на 0,7 м; при выделении газов и паров с плотностью относительно воздуха 1,5 — не более 0,5 м над полом. При выделении водорода или метана пробоотборные устройства к датчикам сигнализаторов довзрывоопасных концентраций рекомендуется устанавливать на высоте от 0,5 до 0,7 м над сосредоточенным источником выделения или на расстоянии 0,5—0,6 м ниже верхнего горизонтального перекрытия при многих рассредоточенных источниках выделения или в других, наиболее вероятных местах скопления указанных газов. В многоэтажных производственных помещениях с несплошными решетчатыми междуэтажными перекрытиями и в производственных помещениях с металлическими площадками каждый этаж и каждую металлическую площадку следует рассматривать как самостоятельное помещение.

При выделении в воздух смесей газов и паров с различными плотностями условия установки пробоотборных устройств сигнализаторов необходимо определять по веществу данной смеси, имеющему наибольшее значение отношения C/НКПВ, где C — концентрация компонента в смеси, г/м^3.

Пробоотборные устройства газоанализаторов для контроля ПДК вредных веществ следует устанавливать в рабочей зоне на высоте до 2 м над уровнем пола или площадки в местах постоянного или временного пребывания обслуживающего персонала. При этом на каждые 200 м^2 площади помещения необходимо устанавливать не менее одного пробоотборного устройства, но не менее одного датчика на помещение.

Газоподводящие линии к датчику следует выполнять из труб с внутренним диаметром от 6 до 12 мм в соответствии с требованиями завода-изготовителя на конкретный тип газоанализатора или сигнализатора. В месте отбора проб они должны заканчиваться обращенными вниз воронками высотой от 100 до 150 мм и диаметром от 50 до 100 мм. Газоподводящие линии к датчикам должны быть по возможности короткими. Датчики целесообразнее располагать вблизи возможных источников выделения газов и паров без газоподводящих линий.

Время запаздывания поступления пробы к датчику за счет газоподводящих линий должно быть минимальным и не превышать 60 с.

В тех случаях, когда по условиям производства время образования довзрывоопасных концентраций в воздухе значительно,

Таблица 8.4. Физико-химические свойства газов и паров

Наименование вещества	Молярная масса, г/моль	Плотность, кг/м³	Плотность относительно воздуха	Пределы воспламенения, % (об.)		ПДК, мг/м³	Класс опасности
				нижн.	верхн.		
Акриловометиловый эфир	86,09	955,0	—	1,2	13	20	4
Акрилонитрил	53,06	806,0	1,9	3,0	17	0,5	2
Акролеин	56,06	841,0	2,0	2,8	31	0,2	2
Аллиловый спирт	58,08	854,0	2,0	2,5	18	—	—
Аллилхлорид	76,53	937,9	2,64	3,0	14,8	0,3	2
α-Амилен	70,14	640,5	2,4	1,4	8,7	—	—
Амилхлорид	106,60	883,0	3,7	1,6	8,6	—	—
Аммиак	17,03	681,4 ж	0,597	17	28	20	4
Анилин	93,13	1022,0	3,3	1,32	8,3	0,1	2
Ацетальдегид	44,05	780,0	1,6	4,12	55	5	3
Ацетилен	26,04	1,1774	0,9107	2,5	100	—	—
Ацетон	58,08	790,8	2,0	2,9	13	200	4
Бензин авиационный:							
Б-91/115	—	729,5	—	—	—	—	—
Б-100/130	—	728,2	—	0,98	5,48	—	—
Бензин авиационный каталитического крекинга	—	732,3	3,28	1,27	8,04	100	4
Бензин автомобильный:							
А-72	—	730,0	3,33	1,08	5,03	100	4
А-66	—	728,0	3,35	0,76	5,03	100	4
Бензин авиационный Б-70	—	745,0	3,27	0,92	5,16	100	4
Бензин Б-95/130	—	736,2	—	0,98	5,48	—	—
Бензин «Галоша»	—	722,0	—	1,1	5,4	—	—
Бензин прямой гонки	—	760,0	3,82	0,85	5,04	100	4
Бензин прямой гонки авиационный (базовый)	—	735,0	3,64	0,85	4,71	100	4
Бензин(мото) каталитического крекинга	—	798,0	3,59	0,96	4,96	100	4
Бензол	78,11	879,0	2,77	1,43	7,1	15/5	2
Бутан	58,12	2,672	2,0665	1,8	9,1	300	4
Бутилацетат	116,16	870,0	4,0	1,43	14,7	200	4
Бутилен-2	56,11	626,9 ж	2,0	1,85	9,7	—	—
Бутилен	56,11	2,5	1,9336	1,81	9,4	—	—
Бутиловый спирт	74,12	809,9	2,6	1,81	12	10	3
трет-Бутиловый спирт	74,12	788,7	2,6	1,9	9	10	3
Бутилхлорид	92,56	892,0	3,2	1,85	10,1	—	—
Винилацетат	86,09	835	2,96	2,5	17,5	10	3
Винилиденхлорид	96,94	1250,0	3,35	5,6	11,4	50	4
Винилхлорид	62,49	919,0	2,17	3,6	3,3	5/1	1
Водород	2,016	0,0899	0,0695	4,06	75	—	—

Наименование вещества	Молярная масса, г/моль	Плотность, кг/м³	Плотность относительно воздуха	Пределы воспламенения % (об.)		ПДК, мг/м³	Класс опасности
				нижн.	верхн.		
Газ каталитического крекинга:							
жирный	—	1,979	1,55	3,43	11,94	—	—
сухой	—	0,881	0,680	5,93	22,63	—	—
Газ пиролиза	—	1,272	0,980	3,62	12,38	—	—
Газ термического крекинга, сухой	—	1,006	0,780	3,31	11,98	—	—
Гексан	86,18	659,35	3,0	1,242	7,5	300	4
Гексанхлорид	120,62	875,9	4,2	—	—	—	—
Гептан	100,21	683,74	3,5	1,07	6,7		
Дивинил	54,09	2,4353	1,8832	2	11,5	100	4
Диизопропил	86,18	661,62	3,0	1,2	7	—	—
Диизопропиловый эфир	102,18	725,8	—	1,4	7,9	—	—
Диметилдиоксан	116,16	960,0	4,0			10	3
Диметилпентан-2,3	100,21	695,08	—	1,1	6,8	—	—
Диоксан	88,10	1033,0	3,0	2,14	23,4	10	3
Дипропиловый эфир	102,18	736	3,5	—	—	—	—
1,1-Дихлорпропан	113,0	1143,0	3,9	—	—	—	—
1,2-Дихлорпропан	113,0	1159,3		3,4	14,5	10	3
Дихлорэтан	98,6	1253,0	3,4	4,6	16	10	2
1,2-Дихлорэтилен	96,95	1226,9	3,3	9,8	14,3	—	—
Диэтиламин	73,14	712,0	2,53	1,77	14,9	30	4
Диэтиловый эфир	74,12	713,5	2,6	1,9	49	300	4
Изоамиловый спирт	88,15	812,9	3,1	1,4	9,0	5	3
втор-Изоамиловый спирт	88,15	819,0	3,0	1,2	9,0	—	—
Изобутан	58,12	2,672	2,066	1,81	8,4	—	—
Изобутилен	56,11	2,5001	1,9336	1,78	9,6	100	4
Изобутиловый спирт	74,12	800,0	2,56	1,81	7,3	10	3
Изовалериановоэтиловый эфир	130,18	867	4,52	0,67	3,6	—	—
Изогептан	100,2	678,9	3,5	1,0	6,6	—	—
Изооктан	114,22	691,9	4,0	0,95	6,0	—	—
Изопентан	72,15	619,67	2,5	1,36	7,6	—	—
Изопропилбензол	120,19	861,8	4,2	0,93	6,5	50	4
Изопрен	68,12	680,9	2,4	1,7	11,5	40	4
Изопропиловый спирт	60,09	785,1	2,1	2,23	12	10	3
Изопропилхлорид	78,54	859,0	2,7	2,8	10,7	—	—
Керосин	120,0	792,0	4,15	1,4	7,5	300	4
Коксовый газ	—	0,45—0,50	—	—	—	—	—
Ксилол (смесь изомеров)	106,16	855,0	3,66	1,0	6,2	50	3
м-Ксилол	106,16	860,0	1,0	1,0	6,2	—	—
п-Ксилол	106,16	861,1	3,66	1,0	5,6	—	—
Масляновиниловый эфир	—	901,1	—	—	—	—	—

Наименование вещества	Молярная масса, г/моль	Плотность, кг/м³	Плотность относительно воздуха	Пределы воспламенения % (об.)		ПДК, мг/м³	Класс опасности
				нижн.	верхн.		
Метакриловая кислота	86,09	1015,0	—	0,7	—	10	3
Метилаль	76,09	864,0	1,7	—	—	—	—
Метан	16,04	0,7166	0,5543	5,28	15	—	—
Метиламин	31,06	1342,5	1,1	4,9	20,8	1	2
Метилацетат	74,08	927,0	2,56	3,6	12,8	100	4
Метилизобутилкетон	100,16	802,0	3,45	—	—	—	—
Метилметакрилат	100,11	943,0	—	1,5	11,6	10	3
Метиловый спирт	32,04	795,0	1,1	6,7	34,7	5	3
Метилпентан	86,18	659,9	—	1,2	7,0	—	—
Метилформиат	60,05	974,0	2,07	4,4	23,0	—	—
Метилфуран	82,10	916,0	—	—	—	—	—
Метилхлорид	50,48	952,0	1,74	7,6	19,0	5	2
2-Метил-2-хлорбутан	106,6	871,0	3,7	1,5	7,4	—	—
Метилэтилкетон	72,1	805,0	2,5	1,9	10,0	200	4
Метилэтиловый эфир	60,09	726,0 ж	2,1	2,0	10,0	—	—
Моновинилацетилен	86,09	935,0	2,96	2,5	17,5	—	—
Муравьиной кислоты бутиловый эфир	102,13	912	3,47	1,6	8,3	—	—
Муравьиной кислоты изопропиловый эфир	88,10	873	3,04	3,6	10,7	—	—
Муравьиной кислоты пентиловый эфир	116,16	—	4,0	—	—	—	—
Муравьиной кислоты пропиловый эфир	88,1	901,0	3,04	2,3	7,8	—	—
Муравьиной кислоты этиловый эфир	74,08	921,0	2,55	2,7	16,4	--	—
Неогексан	86,18	649,14	3,0	1,2	7,0	—	—
Неопентан	72,15	3,216	2,4872	1,4	7,5	—	—
Нефть (фракция высококипящая до 180°С)	110,0	760,0	3,5	1,26	6,5	—	—
Октан	114,22	702,5	4,0	0,945	6,5	—	—
Пентан	72,15	626,17	2,5	1,47	7,8	300	4
Пентиловый спирт	88,15	814,4	3,1	1,2	10	10	3
Петролейный эфир	—	685,0	2,5	0,7—1,4	5,9—8,0	—	—
Пиридин	79,10	978,0	2,7	1,85	12,4	5	2
Пропан	44,09	500,5	1,5617	2,3	9,5	1	—
Пропилбензол	120,19	862,0	4,1	—	—	—	—
Пропилен	42,08	1,8753	1,4504	2,3	10,3	100	4
Пропилена оксид	58,08	858,0	2,0	2,1	21,5	1	2
Пропиловый спирт	60,10	804,4	2,1	2,34	13,5	10	3
Пропионовая кислота	74,08	998,5	2,6	1,7	8,55	20	4

Продолжение табл. 8.4

Наименование вещества	Молярная масса, г/моль	Плотность, кг/м³	Плотность относительно воздуха	Пределы воспламенения % (об.)		ПДК, мг/м³	Класс опасности
				нижн.	верхн.		
Пропионовопентиловый эфир	114,22	876,1	4,97	1	—	—	—
Пропионовопропиловый эфир	116,16	880,9	4,0	—	—	—	—
Пропилхлорид	78,54	890,0	2,71	2,6	11,60	—	—
Серы диоксид	64,07	2,93	2,26	—	—	10	4
Серы триоксид	80,0	1,922	2,77	—	—	1	2
Сероводород	34,08	1,539	1,191	4,0	46,0	10	2
Сероокись углерода	60,08	2,721	2,1	11,9	28,5	10	3
Сероуглерод	76,14	11263,0	2,6	1,33	50,0	1	2
Скипидар	136,23	875,0	4,7	0,8	—	300	4
Сольвент:							
каменноугольный	880,0	880,0	—	2,0	—	—	—
нефтяной	—	880,0	1,3	8,0	—	100	4
Стирол	104,14	902,6	3,58	1,06	5,2	30/10	3
Тетрагидрофуран	72,11	885,0	2,48	1,78	—	100	4
Тетраэтилсвинец	323,37	—	11,2	—	—	0,005	1
Толуол	92,14	826,92	3,2	1,25	6,7	50	3
Топливо Т-1	—	800,0	—	1,4	7,5	—	—
Триметиламин	59,11	679,0	2,1	2,0	11,6	5	2
Триэтиламин	101,19	726,0	3,5	1,5	6,1	10	3
Уайт-спирит	770,0	770,0	—	—	—	300	4
Углерода оксид	28,01	1,2500	0,967	12,5	74,0	20	4
Уксусная кислота	60,05	1049,0	2,08	3,3	22	5	3
Уксусный ангидрид	102,09	1082	3,5	1,21	9,9	—	—
Уксусной кислоты изопентиловый эфир	116,16	871	4,0	0,2	4,4	—	—
Уксусной кислоты пентиловый эфир	130,19	877,4	4,5	1,0	7,5	—	—
Уксусной кислоты пропиловый эфир	102,14	817,0	3,5	1,8	8,0	200	4
Уксусной кислоты этиловый эфир	88,1	881,0	3,04	3,5	16,8	200	4
Фенол	94,11	1054,5	2,98	0,3	2,4	0,3	2
Формальдегид	30,03	815,0ж	1,1	7,0	73,0	0,5	2
Фурфурол	96,08	1159,8	3,31	1,8	3,4	10	3
Хлорбензол	112,56	1106,0	3,9	1,4	7,1	100	3
Хлороводород	36,46	1,6390	1,27	—	—	5	2
Этилхлорид	64,51	921,4	2,21	3,92	67,0	50	4
2-Хлоропрен	76,52	931,0	2,64	4,5	54,0	—	—
Циклогексан	84,16	778,50	2,9	1,31	10,6	80	4
Циклогексанон	98,14	950,0	3,38	0,92	35,0	10	3
Циклопентадиен	66,11	804,75	—	—	—	5	3
Этан	30,07	1,3561	1,0488	3,07	15,0	—	—
Этилацетат	88,1	881,0	3,04	2,28	16,8	200	4
Этилбензол	108,16	862,0	3,66	1,03	3,9	—	—
Этилен	28,05	1,2594	0,974	3,11	32	100	4
Этилена оксид	44,05	887,0	1,5	3,66	80,0	1	2
Этиловый спирт	46,07	789,3	1,6	3,61	19,0	1000	4
Этиловый эфир	74,12	713,5	2,6	1,7	49,0	300	4
Эпихлоргидрин	92,52	1180,0	—	—	—	1	2
Этилцеллозольв	90,12	931,0	3,1	2,0	14—15,7	—	—

допускается применять взрывобезопасные автоматические газовые переключатели, например типа ГП-1ХЛ4, для попеременной подачи проб контролируемого воздуха от нескольких точек к одному датчику. При этом периодичность анализа для каждой точки отбора не должна превышать 10 мин.

Материал пробоотборных устройств и газоподводящих линий должен быть коррозионностойким к воздействию анализируемой и окружающей сред, а внутренняя поверхность не должна изменять состав анализируемой пробы за счет адсорбции или десорбции в пределах анализируемых концентраций газов и паров.

Датчики сигнализаторов, газоанализаторов и сигнальная аппаратура, а также газовые переключатели для подачи проб контролируемого воздуха, устанавливаемые во взрывоопасных зонах, должны быть во взрывозащищенном исполнении, соответствующем категориям и группам взрывоопасных смесей, которые могут образоваться в помещении.

Указанная аппаратура должна иметь взрывозащищенное исполнение: по наружной оболочке — исключающее воспламенение окружающего датчик анализируемого воздуха; по газовым вводам — исключающее воспламенение анализируемого воздуха через газоподводящие трубки.

8.6. ЗАРУБЕЖНЫЕ СРЕДСТВА АВТОМАТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ

За рубежом ведущие приборостроительные фирмы разрабатывают и выпускают газоанализаторы, сигнализаторы и системы газового анализа различных типов для контроля содержания химических веществ в воздухе [33, 336—338]. В основу работы таких приборов положены традиционные физико-химические методы: оптические, электрохимические, термохимические и ионизационные. Для контроля вредных веществ в воздухе и промышленных выбросах используют в основном инфракрасный, ультрафиолетовый, флуоресцентный и хемилюминесцентный методы. Электрохимические методы в основном используют для создания переносных приборов и индивидуальных дозиметров.

Для улучшения технических характеристик автоматических газоанализаторов широко применяют микропроцессорную технику. В функции микропроцессоров входят: обработка результатов измерений и вывод их в цифровой форме; усреднение и суммирование показаний за определенный интервал времени; линеаризация диапазонов измерения; внесение корректировки в показания приборов, зависящих от изменения внешних параметров и состава среды; управление последовательностью операций; калибровка приборов с запоминанием калибровочного значения и введением соответствующей корректировки в показания; непрерывная и автоматическая проверка функционирования основных элементов прибора.

Таблица 8.5. Зарубежные газоизмерительные приборы для контроля воздушной среды

Наименование и тип прибора	Определяемый компонент	Диапазон измерения	Погрешность измерения	Температура окружающей среды, °С	Габариты, масса	Принцип работы прибора
Riken Keiki Co. (Япония)						
Индивидуальный сигнализатор сероводорода HS-82	Сероводород	0—30 мг/м³	±3 мг/м³	Датчик −40÷40 Вторичный прибор −10÷40	0,28 кг	Электрохимический
Портативный газоанализатор:						
HS-275A	—»—	0—30 мг/м³	±10%	−40÷40	170×105××85 мм, 1,45 кг	—»—
HS-275N	—»—	0—500 мг/м³	±10%	−40÷40		
Портативный газоанализатор сероводорода и метана:						
GX-85SP	Сероводород	0—30 мг/м³	±3 мг/м³	−40÷40	3 кг	
	Метан	0—100% от НКПВ	±5%			
GX-85SR	Сероводород	0—500 мг/м³	10%	−40÷40	3 кг	
	Метан	0—100% от НКПВ	5%			
Многоканальный газоанализатор EC-172GD-K2	Сероводород	0—30 мг/м³	±10%	−40÷40		—»—
Индивидуальный сигнализатор метана GP-82	Метан	0—100% от НКПВ	±10%	−10÷40	78×142××26 мм, 0,31 кг	Термохимический
Портативный анализатор горючих газов GP-226	Горючие газы	0—100% от НКПВ 0—20% от НКПВ	±5%	−40÷40	150×125××85 мм, 1,6 кг	—»—
Портативный детектор углеводородов и растворителей SP-237H	Углеводороды и пары растворителей	0—100 ppm 0—1000 ppm	±30%	−10÷40	100×90××150 мм, 2,7 кг	Окисление на катализаторе (полупроводник)
		0—20% от НКПВ 0—100% от НКПВ	±10%			
Портативный детектор горючих газов NP-237H	Углеводороды и метан	0—10% от НКПВ	±20%	−10÷40	160×90××150 мм, 2,7 кг	Окисление на катализаторе и по теплопроводности
		0—100% от НКПВ	±5%			
		0—20% (об.)	±5%			
		0—100% (об.)	±20%			
Течеискатель SP-203F	Сжиженные углеводороды, фреон, метилбромид, аммиак и др.	10 ppm по углеводородам	—	−20÷40	51×275××75 мм, 0,4 кг	Каталитическо-полупроводниковый (комбинированный)
Индивидуальный газоанализатор кислорода OX-82	Кислород	0—25% (об.)	±0,3%	−10÷40	78×142××26 мм, 0,3 кг	Электрохимический
Портативный измеритель кислорода OX-1	Кислород	0—25% (об.) Специальные шкалы: 1,0—25% 0—5% 2,0—25% 0—10% 3,0—25% 0—50% 4.0—25% 0—100%	±5%	0—40	170×85××130 мм, 2 кг	—»—
Комбинированный газосигнализатор GX-85	Кислород	0—25% (об.)	±0,7%	−10÷40	85×190××40 мм, 0,73 кг	Электрохимический
	Горючие газы	0—100% от НКПВ	±5%			Термохимический
	Сероводород	0—10 ppm 0—30 ppm 0—50 ppm				
	Оксид углерода	0—50 ppm 0—100 ppm 0—200 ppm				Фотоколориметрический
	Диоксид углерода	0—0,5% (об.) 0—1,2% (об.)				—»—

Продолжение табл. 8.5

Наименование и тип прибора	Определяемый компонент	Диапазон измерения	Погрешность измерения	Температура окружающей среды, °С	Габариты, масса	Принцип работы прибора
Портативный газоанализатор GX-82	Кислород	0—50% (об.)	—	—	91×51× ×182 мм, 0,7 кг	Электрохимический
	Горючие газы	0—99% от НКПВ				Термохимический
	Сероводород	0—99 ppm				Электрохимический
	Оксид углерода	0—499 ppm				
Портативный газоанализатор GX-110B	Кислород	0—25%	±0,7%	—10÷40	255×121× ×175 мм, 4,5 кг	Электрохимический
	Горючие газы	0—100% от НКПВ	±5%			Термохимический
	Сероводород	0—30 ppm 31—100 ppm	±1,5 ppm			Электрохимический
	Оксид углерода	0—100 ppm 101—250 ppm	±10 ppm			
Портативный газоанализатор GX-86	Кислород	0—40%	±0,7%	—10÷40	126×55× ×190 мм, 1 кг	Электрохимический
	Горючие газы	0—60% от НКПВ 61—99% от НКПВ	±60%			Термохимический
	Сероводород	0—30 ppm 31—99 ppm	±7%			Электрохимический
	Оксид углерода	0—150 ppm 151—300 ppm	±10%			
Индивидуальный газоанализатор CO-82	То же	0—300 ppm	±10%	—40÷40	78×142× ×26 мм, 0,310 кг	—»—
Портативный газоанализатор токсичных газов серии 7	Оксид углерода	0—499 ppm	—	—10÷40	170×165× ×85 мм, 2,3 кг	—»—
	Сероводород	0—99,9 ppm				
	Оксид азота	0—100 ppm				
	Диоксид азота	0—15 ppm				
	Хлор	0—3 ppm				
	Диоксид серы	0—15 ppm				
	Хлороводород	0—15 ppm				
Портативный газоанализатор для производства полупроводников SC-7	Фосфин	0—1 ppm		—10÷40	170×165× ×85 мм, 2,3 кг	—»—
	Арсин	0—1 ppm				
	Силан	0—15 ppm				
	Бромин	0—1 ppm				
	Диборан	0—30 ppm				
	Хлороводород	0—15 ppm				
Анализатор RX-777	Углеводороды	0—1000 ppm 1000—2000 ppm		2÷40	400×215× ×490 мм, 22 кг	Электрохимический сенсорный элемент
	Оксид углерода	0—5% (об.)		—		
	Диоксид	0—18% (об.)				
	Кислород	0—25%				
Портативный индикатор фреонов R1-413	Фреоны		±2	—10÷40	230×113× ×190 мм	Инфракрасный
	R-11	0—9900 ppm				
	R-12	0—9900 ppm				
	R-22	0—9900 ppm				
	R-113	0—7900 ppm				
	R-114	0—4900 ppm				
	R-502	0—9900 ppm				
Портативный анализатор углеводородов GL-103	Газы и пары углеводородов	0—100 ppm 0—1000 ppm 0—10 000 ppm	±5%	—	242×90× ×194 мм, 4 кг	Ионизационный

Продолжение табл. 8.5

Наименование и тип прибора	Определяемый компонент	Диапазон измерения	Погрешность измерения	Температура окружающей среды, °С	Габариты, масса	Принцип работы прибора
Газоанализатор RM-170 (1—12 канальный)	Легковоспламеняющиеся и токсичные газы	—	—	—	—	Термохимический, полупроводниковый, электрохимический (комбинированный)
		Dräger werk AG Lübeck (ФРГ)				
Сигнализатор «Comytron 2030i»	Оксид углерода	0—99 ppm	±5 ppm	5÷40	Датчик 1 кг. Измерительный блок 370×240×150 мм, 18 кг	Электрохимический
Анализатор «Sulfutron 4010»	Сероводород	0—20 ppm 0—100 ppm	±2%	—20÷40	—	Полупроводниковый
Газоанализатор хлора многоканальный «Chloralarm» (1—8 каналов)	Хлор	0—5 ppm 0—50 ppm	±5%	—20÷45	—	Электрохимический
Прибор «Sulfutron 4010»	Сероводород	0—20 ppm 0—100 ppm	±2%	—10÷80	483×132,5×250 мм, 10 кг	—»—
Переносной прибор «Sulfiwarn»	—»—	0—20 ppm 0—40 ppm 0—100 ppm	±5%	—0÷40	176×67×54 мм, 0,75 кг	—»—
Стационарный газоанализатор «Comytron 2040»	Оксид углерода	0—300 ppm	±3%	—10÷40	600×350×390 мм, 40 кг	—»—
Стационарный прибор «CO-Messer AK2»	То же	0—300 ppm	±3%	—10÷45	350×470×230 мм, 21 кг	Термохимический
Индивидуальный газоанализатор «Comporac»	—»—	0—200 ppm	±1 ppm	—20÷40	127×68×28 мм, 0,3 кг	Электрохимический
Переносной анализатор «Combiwarn C»	Кислород	0—25% (об.)	—	0÷40	170×85×173 мм, 2,3 кг	—»—
	Горючие газы и пары	0—50% от НКПВ	—			Каталитическое окисление
Прибор «Warnex»	Горючие газы	0—50% от НКПВ	±3%	—20÷40	100×50×85 мм, 0,6 кг	То же
Переносной прибор «Comowarn»	Оксид углерода	0—100 ppm 0—200 ppm 0—400 ppm 0—2000 ppm	±1%	0÷40	170×85×173 мм, 2,3 кг	Электрохимический
Переносной прибор «Oxywarn 100»	Кислород	0—100% (об.)	±2%	0÷45	153×83×97 мм, 1 кг	—»—
Индивидуальный газоанализатор «Oxycom 25D»	—»—	0—25% (об.)	±1%	0÷40	85×160×60 мм, 0,6 кг	—»—
Газоанализатор «Exytron 5010» (2-, 5- или 12-канальный)	Горючие газы и пары	0—100% от НКПВ	±3%	—20÷65		Термохимический
		Compur Electronic (ФРГ)				
Система переносных приборов «Compur Monitox 4100»	Сероводород	Сигнальные концентрации 10 ppm	—	0÷50 или —40÷50	104,5×62×24 мм, 0,15 кг	—
	Диоксид азота	Сигнальная концентрация 5 ppm	—			
	Циановодород	Сигнальная концентрация 20 ppm	—	—40÷50		
	Фосген	Сигнальная концентрация 0,2 ppm	—			
«Compur Monitox 4100S»	Гидразин	То же	—	0÷35	104,5×62×24 мм, 0,15 кг	—

Продолжение табл. 8.5

Наименование и тип прибора	Определяемый компонент	Диапазон измерения	Погрешность измерения	Температура окружающей среды, °С	Габариты, масса	Принцип работы прибора
	Хлор	Сигнальная концентрация 1 ppm		—10÷40		
	Оксид углерода	0—300 ppm		—10÷40		
«Compur Monitox 4100SD»	Сероводород	0—100 ppm	—	0÷50 или —40÷50	104,5×62×28 мм, 0,15 кг	—
	Оксид углерода	0—200 ppm		—10÷40	104,5×62×28 мм, 0,15 кг	
	Диоксид серы	0—20 ppm		—10÷40	То же	
	Кислород	Диапазон индикации 0—100%. Диапазон измерений 2—35%				
	Хлор	0—10 ppm			—»—	
Система стационарных приборов «Compur 4120 Statox»	Сероводород	0—30 ppm 0—50 ppm	—	0÷50 или —40÷50	300×180×180 мм, 1,9 кг	—
	Циановодород	0—30 ppm 0—50 ppm				
	Фосген	0—0,3 ppm 0—0,5 ppm 0—1 ppm				
	Хлор	0—1,5 ppm 0—5 ppm	—	—10÷40	То же	
Auergesellschaft—Messtechnik (Зап. Берлин)						
Сигнализатор CO, модель 701	Оксид углерода	0—500 ppm	—	—18÷50	—	—
Сигнализатор CO, модель 730P	То же	0—300 ppm или 0—500 ppm	±3%	—20÷40	300×380×210 мм	Каталитическое окисление
Газоанализатор «Hydrocarbon Analyser»	Углеводороды	0—4 ppm	±1%	—	483×305×324 мм	Пламенно-ионизационный
Газоанализатор «Billion Aire» (стационарный и переносной)	Аммиак	0—50 ppm	—	—	610×765×355 мм	Ионизационный
	Анилин	0—5 ppm				
	Арсин	0—25 ppm				
	Хлор	0—2 ppm				
	Диборан	0—5 ppm				
	Этиленбромид	0—20 ppm				
	Фтор	0—2 ppm				
	Фтороводород	0—2 ppm			610×765×355 мм	
	Циановодород	0—10 ppm				
	Хлороводород	0—50 ppm				
	Гидразин	0—2 ppm				
	Фосген	0—5 ppm				
	Фосфин	0—2 ppm				
	Трихлорэтилен	0—20 ppm				
Прибор «Toxgard»	Циановодород	0—50 ppm	—	—	250×495×130 мм	
	Сероводород	0—50 ppm				
	Хлор	0—5 ppm				
Прибор «Lira 200»	Оксид углерода	0—25 ppm	—	—	—	Инфракрасный
	Диоксид углерода	0—10 ppm				
	Тетрахлорид углерода	0—50 ppm				
	Сероуглерод	0—1000 ppm				
	Бензол	0—200 ppm				

В последние годы наблюдается миниатюризация приборов, заключающаяся в создании переносных персональных и индивидуальных дозиметров небольших габаритов и массы; появление новых классов газовых датчиков — волоконно-оптических (оптроды) и сенсорных (с использованием микроэлектронной технологии).

Новым направлением в области приборостроения является создание комбинированных приборов, предназначенных для решения комплексных аналитических задач. Их применяют при необходимости одновременного контроля нескольких компонентов в газовой среде и объединяют в одном корпусе датчики для анализа разных компонентов. Работа датчиков может быть основана на одинаковых или разных методах анализа. Преимущества такого подхода — в уменьшении массо-габаритных параметров, экономии электроэнергии, так как обычно используют один источник питания, один индикаторный прибор и один микропроцессор, осуществляющий функции управления очередностью анализа и вывода показаний на индикатор, калибровки и корректировки показаний прибора. Одновременно возможно измерение параметров анализируемой и окружающей среды (температуры, давления, влажности) и внесение корректировки в показания датчиков состава, так же как и учет их взаимной корреляции.

Краткие технические характеристики некоторых газоанализаторов и сигнализаторов с указанием фирм-изготовителей приведены в табл. 8.5.

Глава 9

УНИВЕРСАЛЬНАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОЗДУХА РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Проблема автоматизации контроля воздуха рабочей зоны чрезвычайно сложна вследствие многообразия вредных веществ и их сочетаний. Согласно требованиям ГОСТ 12.1.005—88, периодичность санитарно-химического контроля устанавливается в зависимости от класса опасности веществ и от характера технологического процесса с преимущественным использованием автоматических газоанализаторов для веществ 1-го и 2-го классов опасности.

В СССР с помощью автоматических газоанализаторов контролируется около 15 веществ из 1307, имеющих установленные предельно допустимые концентрации. Анализ материалов последних международных приборостроительных выставок, каталогов аналитических приборов ведущих зарубежных фирм показывает, что более 95% предложений по автоматическим газоанализаторам охватывает всего 20—30 простых газов. Критическое рассмот-

рение сложившейся ситуации в СССР и за рубежом свидетельствует об отсутствии автоматического контроля органических веществ, составляющих подавляющее большинство загрязнителей воздуха рабочей зоны.

Для контроля воздуха рабочей зоны применяют целевые газоанализаторы, т.е. для автоматического определения какого-либо вредного вещества создают соответствующий прибор, основанный на характерном специфическом признаке — физическом свойстве, однозначно связанным с концентрацией. При этом с помощью разработанного газоанализатора можно решить задачу только данного типа, и при введении в пробу новых компонентов приходится решать новую аналитическую задачу, связанную с нахождением новых специфических признаков, или доказывать метрологически приемлемость старого прибора в новых условиях. В связи с этим возникла на первый взгляд принципиально не разрешимая задача — разработка и организация серийного выпуска нескольких сотен или тысяч приборов в год [339]. Современное аналитическое приборостроение не может обеспечить автоматизацию определения вредных веществ в воздухе, число которых постоянно растет.

Такое же положение сложилось с автоматизацией аналитического контроля в целом. Поэтому, несмотря на рост количества аналитической техники, поступающей в народное хозяйство, доля автоматизированного анализа не имеет тенденции к росту и находится на уровне 8—10% от общего объема анализов. Причина этого заключается, во-первых, в том, что темпы роста номенклатуры веществ выше темпов роста разработки и внедрения автоматических приборов (цикл разработки газоанализаторов составляется 3—4 года). Во-вторых, дело в специфике аналитических задач. Подавляющее большинство их относится к анализу многокомпонентных смесей, наиболее трудному для автоматизации. Центральной проблемой в этом виде анализа, наряду с многокомпонентностью смесей, является и недостаточная селективность методов анализа. Следствием этого является тот факт, что наиболее распространенные в аналитическом приборостроении методы, такие как лазерная спектроскопия, метод комбинационного рассеяния, электронная спектроскопия для химического анализа, ядерно-магнитный резонанс и другие современные методы аналитической химии, не имеют преимуществ перед традиционными методами молекулярного анализа. В то же время приборы, основанные на традиционных методах, имеют многочисленные модификации к конкретным задачам, что удорожает разработку и препятствует увеличению объема выпуска серийных приборов. И, в-третьих, — высокая стоимость аналитических газоанализаторов, высокие эксплуатационные расходы, сложность метрологического обеспечения наряду с высокой надежностью и ресурсом работы.

Одним из путей выхода из сложившейся ситуации является резкое увеличение темпов разработки и объемов выпуска газоанализаторов, т.е. темпы разработки газоанализаторов вредных веществ должны на 1—2 года опережать темпы освоения выпуска новых веществ. Сопоставляя рост номенклатуры веществ, номенклатуру газоанализаторов, сроки их разработки и внедрения, можно сделать вывод, что этот путь не представляется реальным даже при унификации газоанализаторов. Весьма неоптимистично выглядит и путь создания новых методов молекулярного анализа, позволяющих сузить номенклатуру газоанализаторов. За последние годы, например, в газовом анализе успешно реализованы термодесорбционный, сорбционный, аэродинамический методы анализа. Однако приборы, базирующиеся на этих методах, ограничены решением конкретных аналитических задач.

Таким образом, современный арсенал аналитических методов и их приборной реализации не позволяет решать задачу автоматизации контроля воздуха рабочей зоны.

Взамен старой предложена новая теоретическая концепция молекулярного анализа — УСХА — универсальная система химического анализа, т.е. не зависящая от состава и структуры определяемых веществ [340—350]. Концепция УСХА предлагает системный подход к решению задач качественного и количественного анализа различных объектов. Для решения задач контроля воздуха рекомендуется использование выбранной с помощью ЭВМ хроматографической системы разделения и детектирования.

Банк химико-аналитических данных является основой функционирования УСХА и включает в себя соответствующее информационное и программное обеспечение. Информационное обеспечение банка данных включает: массив анализируемых веществ, в котором содержится перечень загрязнителей воздуха рабочей зоны; массивы градуировочных характеристик модулей детектирования; массивы характеристик удерживания веществ на модулях разделения; массив физико-химических констант веществ.

Таким образом, в информационной части собрана стандартно-справочная информация, которая формируется на основе экспериментальных и литературных данных. Однако эти данные без соответствующего математического обеспечения бесполезны, потому второй не менее важной частью является программное обеспечение: алгоритмы и программы. Программное обеспечение банка данных включает: программы ввода и корректировки информации; программы расчета градуировочных характеристик модулей детектирования; программы расчета характеристик разделения веществ на основе корреляционных зависимостей (индекс — физико-химическое свойство; индекс — температура; индекс — условная полярность фазы; индекс — индекс); программы проектирования универсальных газоанализаторов; программы иден-

тификации соединений с использованием элементов системы искусственного интеллекта (РАСТР).

Программы банка по своему назначению подразделяются на справочные, идентификации, проектирования приборов УСХА, расчетные, методологии и научно-исследовательские. Программное обеспечение банка позволяет осуществлять: синтез оптимальной структуры промышленных автоматических средств контроля воздуха рабочей зоны; построение алгоритма функционирования универсального промышленного газоанализатора; метрологические оценки результатов анализа; прогнозирование наиболее эффективных разработок средств разделения и детектирования; разработку методик анализа; идентификацию анализируемых соединений; обращение к банку как к библиотеке стандартно-справочных данных (в частности, для построения различных корреляционных зависимостей).

Центральным положением УСХА является определение химико-аналитического признака вещества (ХАПВ) как индивидуальной совокупности общих (физико-химических), функционально-групповых и пространственно-структурных свойств и особенностей молекулярного строения. Именно это определение ХАПВ и придает УСХА универсальность по отношению к любому конкретному химическому соединению [350]. Для УСХА характерно следующее.

1. Возможность существования ограниченной номенклатуры системно-организованных технических средств, универсальных по отношению к любому определяемому соединению в любом конечном сочетании фоновых веществ.

2. Выбор технических средств для решения конкретной аналитической задачи должен осуществляться таким образом, чтобы каждое определяемое соединение имело бы индивидуальный код, отличимый от других веществ, содержащихся в пробе. Под индивидуальным кодом понимают совокупность градуировочных коэффициентов детекторов и параметры средств разделения многокомпонентных проб (хроматографические индексы, температура кипения и др.).

3. Для выбора технических средств необходимо иметь базу данных ХАПВ, причем эти данные должны с нормированной погрешностью воспроизводиться стандартизованными техническими средствами.

4. Выбор технических средств и их параметров может быть составлен только с помощью ЭВМ. Поэтому ЭВМ должна научиться мыслить как химик-аналитик, т.е. должна научиться «ставить» (моделировать) аналитические эксперименты.

5. Умение ЭВМ осуществлять выбор технических средств и их параметров для решения конкретной аналитической задачи (массива задач) означает возможность создания промышленных аналитических приборов методом ЭВМ-проектирования на стандарти-

зованных аналитических и вспомогательных модулях достаточно узкой номенклатуры.

6. Наличие базы данных ХАПВ и соответствующего программно-математического обеспечения позволяет проводить идентификацию неизвестных химических соединений по их аналитическим кодам.

Из общих признаков, используемых в УСХА, выбраны: атомный состав, размер молекулы, дипольный момент, электронодонорные и электроноакцепторные, протонодонорные и протоноакцепторные свойства, индекс хроматографического удерживания, а также не используемые из-за неселективности в аналитическом приборостроении общие признаки, такие как температура кипения, диэлектрическая проницаемость, теплота сорбции.

Особенностью УСХА является принцип идентификации и количественного определения компонентов сложной смеси по совокупности показаний нескольких неселективных датчиков, каждый из которых в отдельности не дает полной информации ни об одном из компонентов. Для каждого определенного вещества УСХА предлагает выбрать минимальный набор химико-аналитических признаков, необходимый для образования его индивидуального кода. Характерным для данного вещества химико-аналитическим признаком может быть только отношение показаний пары детекторов, сигналы которых линейно зависят от концентрации вещества. Учитывая то обстоятельство, что каждому признаку в принципе соответствует определенное техническое средство, процесс образования кодов веществ определяет одновременно и выбор технических средств, позволяющих решить поставленную задачу.

Технические средства УСХА — это хроматографические колонки с жидкими неподвижными фазами и детекторы общих и функциональных свойств. Исследования М.С. Вигдергауза [344] показали, что менее 10 неподвижных жидких фаз (апиезон, сквалан, полифениловые эфиры, жидкие кристаллы и другие) или их смеси перекрывают весь диапазон условной хроматографической полярности. Эти фазы были выбраны в качестве стандартных в УСХА.

Детекторы общих свойств: по ионизации в пламени, по теплопроводности, по плотности, термохимический, полупроводниковый, пьезосорбционный, по диэлектрической проницаемости. Сигналы детекторов пропорциональны числу углеродных атомов, теплопроводности, теплоте сгорания, энергии выхода электрона, молекулярной массе и дипольному моменту молекулы, а попарные соотношения сигналов этих детекторов являются фундаментальными константами молекул, не зависящими от концентрации, и, следовательно, являются химико-аналитическими признаками веществ. В отличие от общих детекторов функциональные детекторы предназначены для измерения параметров, непосредственно

связанных с наличием у анализируемого вещества характерных фрагментов — функциональных групп.

В УСХА из функциональных детекторов используют термоионный, поверхностной ионизации, сорбционно-гамма-резонансный, сорбционно-люминесцентный, сорбционно-фотометрический. Номенклатура функциональных детекторов шире номенклатуры общих. Достаточно указать, что перечень селективно идентифицируемых функциональных групп органических соединений содержит 118 наименований [340].

Одним из направлений практической реализации УСХА в аналитическом приборостроении является создание АСХА — автоматизированной системы химического анализа, включающей базу воспроизводимых с помощью стандартизованных технических средств данных о химико-аналитических характеристиках веществ, собственно технические системно-организованные средства молекулярного анализа и программно-математическое обеспечение, позволяющие методом ЭВМ-проектирования решать следующие задачи.

1. Проектирование методик, приборов и систем для анализа органических веществ на безе стандартизованного, ограниченного набора технических средств (модулей) с целью создания интенсивной технологии выпуска аналитической техники.

2. Идентификация органических соединений на основе химико-аналитической информации, получаемой с некоторой совокупности этих модулей с помощью банка данных.

3. Создание программно-математического обеспечения приборов и систем АСХА [350, 351].

Основными правилами базы знаний АСХА, охватывающими весь процесс от постановки аналитической задачи до оценки результата анализа, выполненного прибором, спроектированным ЭВМ АСХА, является ряд положений, на которых строится диалог химика-аналитика и ЭВМ.

Правило представления: описание аналитического объекта и цели анализа должно строиться на основе представления об индивидуальном химическом соединении (веществе) и особенностях его строения.

Правило общности: химико-аналитические признаки индивидуальных веществ представляют собой индивидуальные для каждого вещества совокупности общих, функционально-групповых и пространственно-структурных признаков (свойств и особенностей).

Правило отражения: химико-аналитические признаки веществ, отражаясь в выбранной системе разделения и детектирования, создают химико-аналитические коды веществ, являющиеся набором количественных значений отношений параметров удерживания средств разделения и чувствительностей средств детектирования.

Правило выбора: системная совокупность средств разделения и детектирования, образующая универсальный газоанализатор, проектируемый для решения заданного массива аналитических задач, выбирается из стандартизованных модулей путем сопоставления их технических характеристик с химико-аналитическими признаками заданных веществ таким образом, чтобы каждое из количественно определяемых веществ имело бы в данной совокупности достоверно распознаваемый химико-аналитический код.

Правило разрешения: структура универсального газоанализатора и комбинации аналитических действий должны обеспечить существование требуемого результата определения в области разрешенных значений отношений концентраций и погрешностей.

Правило достоверности: результат определения считается достоверным, если совпадение условий определения и условий градуировки детекторов установлено по значениям фактора искажения химико-аналитического кода, вычисляемого по формуле

$$Q = 1 - [\sqrt{2}(C_{\text{I}} - C_{\text{II}})/(C_{\text{I}} + C_{\text{II}})]$$

где C_{I}, C_{II} — значения концентрации определяемого вещества по детекторам I и II.

Правило количественной определенности: результат количественного определения может быть выражен в виде: C_A — концентрации определяемого вещества; $\delta\,(C_A)$ — предела погрешности; P — доверительной вероятности только в случае $1 - Q$-фактор $\leqslant \delta\,(C_A)$, в остальных случаях возможны только оценки верхнего значения C_A и минимально возможной погрешности этой оценки.

Таким образом, принципиальных математических ограничений, препятствующих решению задач синтеза минимизированных структур аналитических приборов на основе математических описаний технических характеристик модулей разделения и детектирования по требуемому массиву определяемых и фоновых веществ, нет.

Успешное завершение комплекса НИР позволило приступить к опытно-конструкторским работам по всей номенклатуре технических средств АСХА, включая и банк химико-аналитических данных. В настоящее время работы по большинству технических средств АСХА завершены присвоением документации литеры «А». В табл. 9.1—9.3 представлены перечни аналитических модулей АСХА [350].

Базовым конструктивом приборов АСХА является хроматограф «Цвет-600», в котором одновременно могут работать 2 детектора и 2 колонки с различными вариантами их соединения. При этом номенклатура детекторов и колонок зависит от аналитической задачи и определяется при решении задачи проектирования.

Таблица 9.1. Стандартные модули разделения АСХА и область их применения

Тип модуля	Сорбент	Область применения
	Набивные колонки	
МР 1	Хроматон N-AW, пропитанный 10(15)% апиезона L	Предельные и непредельные углеводороды, нитрилы, серосодержащие соединения, эфирные масла, простые эфиры
МР 2	Хроматон N-AW, пропитанный 10(15)% карбовакса 20М	Ароматические углеводороды, альдегиды, кетоны, спирты, фенолы, жирные кислоты, оксикислоты, эфиры, нитрилы, изоцианаты, ацетали, ароматические амины, пятичленные гетероциклы
МР 3	Хроматон N-AW, пропитанный 10(15)% 1, 2, 3-трис(β-цианэтокси)пропана	Алифатические, ароматические и полиядерные углеводороды, диальдегиды, декетоны
МР 4	Хроматон N-AW, пропитанный 10(15)% пентафенилового эфира ОС-124	Серосодержащие ароматические соединения, тиоспирты, ароматические кетоны, амиды, ангидриды, галогензамещенные фенолы, нитрофенолы
МР 5	Хроматон N-AW, пропитанный 10(15)% трикрезилового эфира фосфорной кислоты	Галогенированные непредельные углеводороды, ароматические углеводороды, спирты, фенолы, диеновые углеводороды, простые и сложные эфиры
МР 6	Хроматон N-AW, пропитанный 10(15)% *п,п'*-метоксиэтоксиазоксибензола	Изомеры орто-, мета-, пара-положений
МР 7	Хроматон N-AW, пропитанный 10(15)% фторсиликонового каучука OV-210	Галогенированные углеводороды, стероиды, ксилолы, ангидриды, сахара, амины, аминокислоты
	Капиллярные колонки	
МР 8	SE-30 или термостойкий полимер СКТ	Алифатические, ароматические и полиядерные углеводороды, эфирные масла, металлоорганические соединения, глицериды, алкалоиды, стероиды, барбитураты, пестициды

АСХА, как и всякая техническая система, имеет ограничения: по используемым методам — хроматография, спектролюминесценция, спектрофотометрия, гамма-резонансная спектроскопия и их комбинации; по определяемым веществам — органические жидкости и газы с температурой кипения до 250 °С (возможны отдельные решения и для неорганических газов — HF, гидридов, N, As, P и др.); по нижнему значению концентрации определяемых веществ — $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л (без концентрирования пробы), $1 \cdot 10^{-5}$ мг/л (с концентрированием); по числу веществ, присутствующих в пробе,— не более 30; по исполнению приборов — обыкновенное.

К недостаткам сегодняшнего состояния АСХА следует отнести: «информационный голод» — сбор химико-аналитической инфор-

Таблица 9.2. Модули детектирования общих свойств

Индекс	Название	Принцип действия
ДПП	Детектор полупроводниковый	Измерение сопротивления чувствительного элемента (ч.э.) при обратимой сорбции
ДММ	Детектор сорбированной массы	Изменение массы пьезосорбционного ч. э.
ДТХ	Детектор термохимический	Измерение температуры ч. э. при каталитическом сгорании
ДДМ	Детектор диэлькометрический	Измерение диэлькометрической проницаемости газов
ДИП	Детектор ионизации в пламени	Измерение проводимости пламени водорода
ДТП	Детектор по теплопроводности	Изменение температуры ч. э.
ДП	Детектор плотности	Изменение плотности газа

мации по веществам, интересующим предприятия, не организован, лабораторные установки для сбора такой информации разрабатываются; информационные массивы ЭВМ-банка АСХА ограничены данными по 252 приоритетным загрязнителям воздуха рабочей зоны, что неоправданно сужает область использования системы; ценообразование на продукцию АСХА — собственные затраты на разработку приборов методом ЭВМ-проектирования — ничтожны. В то же время трудоемкость изготовления аналитических и вспомогательных модулей АСХА существенно выше аналогов, так как их характеристики нормированы банком данных. Поэтому механизм ценообразования находится в стадии обсуждения.

Таблица 9.3. Модули детектирования функциональных признаков

Индекс	Название	Принцип действия
СЛД	Детектор сорбционно-люминесцентный	Изменение статических и динамических параметров спектров
СФД	Детектор сорбционно-фотометрический	То же
СГРД	Детектор сорбционно-гамма-резонансный	Изменение параметров спектров мессбауэровского поглощения
ДТИ	Детектор термоионный	Изменение проводимости водородного пламени в присутствии ионов металлов
ПВД	Детектор поверхностной ионизации	Ионизация азотсодержащих веществ

Перечисленные недостатки не относятся к недостаткам АСХА как системы и объясняют непривычность этой методологии разработки и выпуска аналитической техники.

АСХА в контроле воздуха рабочей зоны предназначена для идентификации вредных веществ, подбора условий газохроматографического разделения, разработки методик, аналитических и экспертных систем, проектирования газоанализаторов [352].

Первым направлением использования АСХА является идентификация вредных веществ. Одновременное присутствие в воздухе органических соединений различных классов чрезвычайно затрудняет их идентификацию. Трудности создает динамичность композиций вредных веществ по причине многочисленности самих веществ, проходящих химических реакций под влиянием таких факторов, как температура, влажность, наличие кислорода, солнечная радиация и др. Для достоверной идентификации веществ необходимо их четкое разделение и получение однозначной характеристики индивидуальных компонентов. Одновременное выполнение этих двух требований идеально обеспечивает лишь комбинация газохроматографического разделения с их последующим масс-спектральным анализом, т. е. хромато-масс-спектрометрия (ХМС). Однако хорошо оборудованная лаборатория с хромато-масс-спектрометром стоит очень дорого, и ее применение не всегда оправдано.

До недавнего времени при идентификации исходили из состава источника загрязнения, определяя потенциальный перечень загрязнителей. Далее на практике, используя различные методы, либо подтверждали, либо опровергали это предположение. Такие методы как вольтамперометрия, фотометрия, ионоселективные электроды, атомная абсорбция, эмиссионная спектроскопия, могут помочь провести идентификацию без ХМС. Однако они не менее дорогостоящи, чрезвычайно трудоемки, так как требуют наличия квалифицированных специалистов различного профиля, и не всегда достоверны, поскольку не дают полной номенклатуры загрязнителей воздуха.

Идентификация необходима при исследовании выделений, связанных, например, с термодеструкцией различных полимерных материалов (переработка пластмасс, лазерный раскрой и обработка полимерных композиций, изготовление и применение форм для литейного производства, использование смазочно-охлаждающих жидкостей). Протекающие при этом процессы пиролиза и синтеза приводят к появлению в воздухе многочисленных трудно-прогнозируемых соединений различных классов.

При идентификации можно выделить две задачи: идентификация известных веществ; идентификация непрогнозируемых веществ, которые, однако, зачастую присутствуют в пробе. Информация, представленная в банке, позволяет идентифицировать вещества по экспериментальным данным, полученным с техни-

ческих средств УСХА. Для этого служат алгоритмы и программы идентификации.

Компоненты сложной смеси идентифицируют по параметрам удерживания, с наибольшей точностью — по индексам Ковача. Для повышения достоверности идентификации индексы Ковача определяют на двух-трех колонках разной полярности. Возможности идентификации по индексам увеличиваются при использовании хроматографов с микропроцессорами, в памяти которых хранятся значения индексов многих веществ на определенных сорбентах. Для решения задачи идентификации по индексам удерживания могут быть использованы различные режимы подключения колонок: последовательный с обводным путем (для получения многомерного спектра), параллельный с одновременным и разновременным вводом. Последовательно соединенные колонки позволяют реализовать систему разделения с любым значением полярности, что позволяет создать оптимальную систему разделения и провести более надежную идентификацию веществ.

Проведение анализа на нескольких параллельных колонках, работающих в идентичных условиях, позволяет получать хроматографические спектры веществ, специфичные для каждого индивидуального вещества. Возможность идентификации компонентов смеси значительно расширяет попарное переключение в одном аппарате четырех колонок с разными неподвижными фазами — при этом осуществляется 8 разных вариантов анализа.

Методы идентификации с применением эталонных веществ основаны на сравнении хроматограммы исследуемого образца с хроматограммой стандартных веществ или с табличными данными. Критерием идентичности служит совпадение данных удерживания анализируемого вещества и стандарта.

Безэталонные методы идентификации основаны на связи молекулярных характеристик и структуры веществ с их газохроматографическим поведением, с обобщением и перенесением закономерностей на другие ряды соединений. Основными методами безэталонной идентификации являются: 1) применение линейных корреляций между физико-химическими характеристиками веществ и величинами удерживания; 2) прогнозирующий расчет удерживания на основе суммирования вкладов, вносимых в него структурными элементами молекулы.

Надежность идентификации возрастает, если хроматографирование проводить на двух неподвижных фазах разной полярности, а также с применением комбинаций неполярной, электронодонорной и электроноакцепторной фаз.

Обеспечение достоверности идентификации компонентов смеси и повышение точности определения их содержания достигаются разделением смеси и одновременным детектированием ее компонентов несколькими детекторами. Компоненты смеси идентифици-

руют по аналитическому коду, который представляет собой совокупность характеристик удерживания веществ и полярных соотношений коэффициентов чувствительности всех детекторов к данному веществу. Таким образом проводят качественный анализ смеси и делают количественную оценку достоверности проведенного анализа путем сравнения набора аналитических кодов с полученными при анализе характеристиками удерживания компонентов смеси и полярными соотношениями показаний детекторов от каждого выделенного компонента. Применение аналитических кодов для идентификации позволяет значительно повысить достоверность анализа, так как присутствие в анализируемой системе двух различных веществ с одинаковыми характеристиками удерживания и одинаково воздействующих на все детекторы является маловероятным.

Следует остановиться еще на одном направлении использования АСХА — создании автоматизированных экспертных систем для анализа природных и техногенных объектов. Это связано с химизацией народного хозяйства, неизбежным ростом сложности аналитических задач и невозможностью корректного их формулирования. Решение таких задач выходит за рамки конкретных методов и приборов и является прерогативой нового вида аналитической техники — экспертных систем (ЭС).

Анализ прикладных задач, в частности промышленно-санитарной химии при контроле воздуха, воды, почвы и других объектов, свидетельствует о некорректности подавляющего большинства задач, не имеющих однозначного решения, так как всегда в композициях вредных веществ есть неизвестные, характеризующиеся набором свойств.

Для перехода к экспертным системам имеется научный базис в виде информационно-поисковых систем для идентификации, исследований по спектроструктурным, структурным и другим корреляциям между строением вещества и реакцией на это строение аналитической техники, а также в виде системы искусственного интеллекта. Основными принципами, характеризующими постановку задачи экспертных систем, являются: способность ЭС к размышлению над собственным процессом мышления при постановке эксперимента; технические средства, аналитические операции и условия их проведения должны быть стандартизованы для каждой ЭС; база знаний ЭС должна содержать нормативно установленные правила количественных оценок значений концентраций вещества неизвестного состава с учетом всех аналитических операций (пробоподготовки, концентрирования и др.).

Третьим направлением использования АСХА является подбор условий хроматографического разделения вредных веществ, являющийся наиболее длительным и трудоемким этапом разработки лабораторной газохроматографической методики. Для более четкого представления о материальных и временных затратах на разработку подобной методики рассмотрим в качестве примера

разработку методики определения фрагмента типовой смеси вредных веществ, загрязняющих воздух при нанесении лакокрасочных покрытий: бензола, толуола, ксилола.

При разработке методики предусматриваются общепринятые этапы: литературный обзор, патентный поиск, экспериментальные исследования, апробация и аттестация методики. В среднем для осуществления этого комплекса обычно требуется 3 года с участием кандидата наук, старшего инженера, младшего научного сотрудника, патентоведа. При этом из всех затрат около 70% идет на выполнение этапа подбора условий хроматографического разделения веществ. При использовании АСХА и обращении к ЭВМ-банку данных затраты рабочего времени будут сокращены приблизительно до 12% за счет отсутствия таких этапов, как литературный обзор и патентный поиск и уменьшения времени на экспериментальные работы до нескольких месяцев. Практически в этот период будет проведена проверка предложений, полученных от ЭВМ, по газохроматографическому разделению указанных смесей вредных веществ.

Более совершенными по сравнению с обычно распространенными в практическом санитарном анализе могут быть методики, в которых наиболее трудоемкие операции выполняются с помощью устройств, конструктивно воссозданных как элементы прибора. Такие методики, а вернее системы, могут быть более эффективными по простоте эксплуатации и метрологическому обеспечению, чем газоанализаторы.

В свете изложенного четвертым направлением использования АСХА является разработка аналитических систем автоматизированного контроля воздуха рабочей зоны. Такая система в предполагаемом варианте должна состоять из двух блоков: блока отбора проб и блока анализа. В связи с тем, что проблема пробоотбора еще не решена, отбор проб предполагается проводить традиционными существующими методами: шприцем, в сосуды, пипетками, на сорбенты. Блок анализа состоит из описанного выше базового конструктива и стандартизованных модулей, снабжен микропроцессорным устройством с гибким программно-математическим обеспечением для управления процессом анализа и обработки данных, имеет массив химико-аналитических данных, обеспечивающих решение конкретной задачи. Блок анализа не нуждается в аттестации, так как проектирование системы проведено с помощью основного ЭВМ-банка, прошедшего метрологическую аттестацию.

После идентификации вредных веществ с помощью основного ЭВМ-банка данных выбирают набор модулей разделения и детектирования, обеспечивающих необходимую точность количественного определения веществ. Таким образом, потребитель получает аналитическую газохроматографическую систему автоматизированного контроля с ручным отбором проб (или блоком отбора) и блоком анализа, не требующим градуировки и аттестации.

Самым прогрессивным способом контроля воздуха признано считать метод с использованием газоанализаторов, если не принимать во внимание стоимость их разработки, изготовления и эксплуатации, сложности метрологического обеспечения. Однако в настоящее время, когда нельзя недооценивать весь комплекс этих социальных, технических и экономических факторов, можно сделать и другие, отличные от первого, выводы.

По имеющимся данным, разработка газоанализатора стоит 300—400 тыс. руб., а сам прибор — не менее 3—5 тыс. руб. Стоимость установок для метрологического обеспечения измерения концентраций веществ, не подлежащих транспортированию и хранению в баллонах, как правило, превышает стоимость самого газоанализатора. Для обслуживания приборов требуется высокая квалификация персонала, поэтому при надежности приборов 0,9 за 1000 ч работы, в соответствии с ГОСТ 13.320—84, эксплуатационные затраты высоки. При этом далеко не все предприятия имеют укомплектованный состав квалифицированного персонала основных производств, а обеспечение работоспособности парка приборов для контроля воздуха является для них трудноразрешимой задачей [224].

Газоанализатор АСХА представляет собой системную совокупность детекторов со стандартизованными модулями хроматографического разделения, предназначенную для решения конкретной аналитической задачи. Эти газоанализаторы будут создаваться целенаправленным методом ЭВМ-проектирования и собираться из модулей и блоков, т. е. быстро и относительно дешево, кроме того, КПД их использования для контроля воздуха конкретного производства будет близок к 100%. Газоанализатор АСХА имеет блочно-модульное построение и полную функциональную самодиагностику. Время замены отказавшего блока — 15 мин. Блоки и модули ремонту у потребителей не подлежат. Заменяемый блок берут из группового ЗИПа, и отказавший блок направляют на завод-изготовитель. Имеется блок дозирования стандартов, прошедших государственные метрологические приемочные испытания. Стандартный сигнал сопровождает каждое из измерений (анализов), позволяя микропроцессору прибора корректировать градуировочный коэффициент детекторов и осуществлять функциональную диагностику всех элементов измерительных каналов. Кроме того, наличие этого блока упрощает процедуру поверки при выпуске и эксплуатации прибора. Отказ этого блока также распознаваем по сопоставлению сигналов детектора. Гибкая структура прибора позволит при изменении аналитической задачи с помощью ЭВМ-банка и ручного пульта перепрограммировать микропроцессор прибора, произвести необходимую замену блоков и модулей.

Современная тенденция к системному подходу многопараметрических измерений, нашедшая отражение в АСХА, будет иметь

функциональную и конструктивно-техническую законченность при условии создания блока пробоотбора, пробоподготовки и подачи анализируемой пробы. Достаточно сказать, что затраты времени на отбор проб огромны и составляют 70—90% от общего баланса времени. При этом погрешность отбора велика и может достигать 60%, например при использовании самых распространенных в отечественном санитарном контроле электроаспиратора М-822 и стеклянных поглотительных сосудов [110].

Для решения проблемы пробоотбора и пробоподготовки целесообразно использование блочно-модульного принципа, в соответствии с которым построение средств пробоотбора и пробоподготовки должно осуществляться из отдельных модулей, представляющих собой конструктивно и функционально законченные блоки (элементы). На основе анализа литературных данных сформулированы принципы выбора операций пробоподготовки в воздухе и других объектах [353]. Даны критерии для выбора метода концентрирования, являющегося критической операцией пробоподготовки, выбраны основные операции концентрирования для объектов разного агрегатного состояния, что позволило их представить в виде отдельных фрагментов будущей автоматизированной системы пробоподготовки.

Полученные теоретические и практические результаты подтвердили достоверность основных принципов УСХА: созданы новые детекторы общих свойств, усовершенствованы традиционные, расширены возможности функционально-селективных детекторов. Доказана возможность использования совокупности 8—10 неподвижных фаз вместо 1,5 тыс. известных в настоящее время. Показана жизнеспособность, перспективность, социальная и экономическая целесообразность широкого использования принципов УСХА для автоматизации контроля воздуха рабочей зоны.

Глава 10

КОМПЛЕКТНЫЕ ЛАБОРАТОРИИ, ВЫПУСКАЕМЫЕ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ

Комплектные лаборатории предназначены для проведения химико-аналитических работ, физико-химических исследований, а также для работ, связанных с охраной окружающей среды. Лаборатории комплектуются современными отечественными приборами и оборудованием. Существенным достоинством комплектных лабораторий является блочный принцип их наполнения. Это дает возможность использовать как лабораторию в целом, так и отдельные блоки или любую комбинацию из них. В состав блоков входят, как правило, необходимая мебель, лабораторная посуда и вспомогательные материалы. Некоторые блоки для ла-

Таблица 10.1. Комплектные лаборатории

Наименование	Назначение, комплектность и технические данные
Химико-аналитическая лаборатория АЛ-1	Анализ сложных веществ и смесей химическими и инструментальными методами анализа; определение вредных веществ в воздухе промышленных предприятий; анализ воды и определение вредных примесей в пищевых продуктах. Состоит из блоков: подготовительного, весового, спектрофотометрии, фотоэлектроколориметрии, переменнотоковой полярографии, pH-метрии, кондуктометрии, кулонометрии, камеральной обработки. Производительность 20 000 анализов в год, потребляемая мощность 35 кВт, площадь 180 м^2, масса 30 т, цена около 75 000 руб.
Комплектные химические лаборатории: КХЛ-70	Проведение общих химико-аналитических работ. Состоит из блоков: подготовительного, весового, спектрофотометрии, фотоэлектроколориметрии, кулонометрии, полярографии, камеральной обработки и ЗИП. Все блоки комплектуются лабораторной мебелью и инвентарем. Площадь 200—250 м^2, масса 15 т, цена около 80 000 руб.
КХЛ-75	Подготовительные лабораторные операции, термическая обработка проб, анализ весовым методом, качественный и количественный анализ методами спектрофотометрии, фотоколориметрии, полярографии и кулонометрии, камеральная обработка результатов анализа. Потребляемая мощность 7 кВт, масса 20 т
Лаборатория физико-химических исследований ЛФХИ-1	Анализ органических и неорганических соединений, изучение кинетики и механизма электрохимических и химических реакций, анализ и исследование вредных примесей в различных продуктах и средах. Состоит из блоков: подготовительного, весового, pH-метрии, газовой хроматографии, колоночной хроматографии, хроматографии в тонком слое и на бумаге, полярографии, спектрофотометрии, фотоэлектроколориметрии, камеральной обработки. Производительность 15 000 анализов в год, потребляемая мощность 30 кВт, площадь 210 м^2, масса 30 т, цена около 100 000 руб.
Комплексная лаборатория полярографических исследований ЛПИ-1	Анализ и физико-химические исследования. Состоит из блоков: постояннотоковой полярографии (п), переменнотоковой (п), высокочастотной (п), осциллографической (п), фотоблока, подготовительного, весового, камеральной обработки. Потребляемая мощность 25 кВт, площадь 165 м^2, масса 20 т
Лаборатория для исследования воздуха ЛИВ-1	Анализ и контроль загрязнений воздуха в цехах предприятий с целью оценки условий труда. Может быть использована в НИИ и СЭС, занимающихся анализом промышленных загрязнений воды. Состоит из блоков: отбора проб, весового, подготовительного, химического анализа, спектрофотометрии, переменнотоковой полярографии, газовой хроматографии и камеральной обработки. Производительность до 7000 анализов в год, потребляемая мощность 25—30 кВт, площадь 180 м^2, масса 28 т, цена 48 000 руб.

Продолжение табл. 10.1

Наименование	Назначение, комплектность и технические данные
Лаборатория для исследования атмосферных загрязнений ИАЗ-1	Контроль загрязнений атмосферного воздуха в городах и зонах размещения промышленных объектов, наблюдения за распространением вредных веществ от промышленных источников и измерение метеопараметров. Применяется в системе гидрометслужбы, на промышленных предприятиях, санитарно-эпидемиологических станциях, в НИИ. Состоит из блоков: отбора проб, подготовительного, весового, фотометрии, спектроскопии, анализа канцерогенных веществ, переменнотоковой полярографии, камеральной обработки, фотоблока. Производительность лаборатории до 10 000 анализов в год, потребляемая мощность 30 кВт, площадь 264 м^2, масса 30 т, цена 10 000 руб.
Комплексная стационарная лаборатория ПОСТ-1	Систематический контроль загрязнений атмосферного воздуха в районах крупных промышленных предприятий и измерение метеопараметров. Применяется в СЭС, в системе гидрометслужбы и на промышленных предприятиях. Лаборатория позволяет производить автоматический отбор проб и измерять содержание CO и SO_2. Состоит из блоков: отбора проб на газовые примеси, отбора проб на пыль и сажу, определения метеопараметров, электроснабжения. Приборы и оборудование размещаются в специальном строении. Производительность 7500 анализов в год, потребляемая мощность 4 кВт, площадь 3,7 м^2, масса 1550 кг, габариты 2300×3600×7950 мм, цена 20 000 руб.
Передвижная комплектная лаборатория для контроля загрязнений атмосферного воздуха «Атмосфера-II»	Контроль загрязнений атмосферного воздуха в городах и зонах размещения промышленных объектов и измерение метеопараметров. Определение SO_2, H_2S, O_3 и Cl проводят из салона автофургона. Производительность до 200 анализов в смену, источник питания — сеть 220 В или автономный источник питания, цена 10 000 руб.
Передвижная комплектная лаборатория «Карьер-1»	Контроль токсичных газов (CO, NO, SO_2, и др.), сажи, пыли в атмосфере карьера и зон размещения промышленных объектов с целью гигиенической оценки окружающей среды, а также для разработки методов профилактики загазованности и запыленности воздуха. Используется в системе Госгортехнадзора, в СЭС, НИИ и на крупных промышленных объектах. Состоит из блоков: передвижного, обслуживания, камеральной обработки. Приборы и оборудование передвижного блока размещаются в специальном кузове, установленном на шасси автомобиля. Производительность до 100 анализов в смену, источник питания — сеть 220 В или автономный источник питания мощностью 4 кВт. Площадь для размещения блока обслуживания и блока камеральной обработки 25 м^2, масса (без шасси автомобиля) 2 т.

бораторий разных типов унифицированы, например весовой блок и блок камеральной обработки, который предназначен для обработки и оформления экспериментальных результатов. Он комплектуется электронной малогабаритной вычислительной машиной, пишущей машиной и другим инвентарем. Применение комплектных лабораторий способствует повышению производительности труда и позволяет более рационально использовать производственные площади.

В табл. 10.1 даны краткие сведения о некоторых выпускаемых лабораториях, в том числе данные о комплектности, потребляемой мощности, габаритах и массе лабораторного оборудования и др. Изготовитель лабораторий — Мукачевский завод комплектных лабораторий.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Эмпирические коэффициенты для расчета давления пара индивидуальных веществ в зависимости от температуры и летучесть веществ (L, мг/л) при 20°С

Вещество	Формула	М	$t_{кип}$	$t_{пл}$	t_1
Углеводороды C_nH_{2n+2}					
Пентан	C_5H_{12}	72,15	36,07	—129,7	—30
Гексан	C_6H_{14}	86,17	68,7	—95	—60
Гептан	C_7H_{16}	100,2	98,4	—90,4	—60
Октан	C_8H_{18}	114,2	125,7	—56,8	15
		—	—	—	40
Нонан	C_9H_{20}	128,3	150,8	—53,5	20
		—	—	—	60
Декан	$C_{10}H_{22}$	142,3	174,1	—29,6	25
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	156,3	196	—25,9	25
Додекан	$C_{12}H_{26}$	170,3	216	—9,6	25
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	184,4	235,4	—5,2	25
Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	198,4	253,5	5,9	25
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	212,4	270,6	9,9	25
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	226,5	286,8	18,2	70
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	240,5	302,7	22	85
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	254,5	357,4	28,2	25
Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	268,5	330	32	25
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	282,6	342,7	36,8	25
Непредельные углеводороды (олефины) ряда C_nH_{2n}					
1-Пентен (амилен)	C_5H_{10}	70,1	30	—165	—60
1-Гексен	C_6H_{12}	84,2	63,5	—140	—60
1-Гептен	C_7H_{14}	98,2	93,6	—119	—60
1-Октен	C_8H_{16}	112,2	121,2	—101,7	—50
1-Нонен	C_9H_{18}	126,2	146,9	—81,4	—70
1-Децен	$C_{10}H_{20}$	140,3	170,6	—66,3	25
1-Ундецен	$C_{11}H_{22}$	154,3	192,7	—49,2	35
1-Додецен	$C_{12}H_{24}$	168,3	213,4	—35,2	49
1-Тридецен	$C_{13}H_{26}$	182,3	232,8	—23,1	64
1-Тетрадецен	$C_{14}H_{28}$	196,4	251,1	—12,8	75
1-Пентадецен	$C_{15}H_{30}$	210,4	268,4	—3,7	90
Ароматические углеводороды					
Бензол	C_6H_6	78,1	80,1	5,5	5,5
Толуол	C_7H_8	92,1	110,6	—95	20
о-Ксилол	C_8H_{10}	106,2	144,4	—25	25
м-Ксилол	C_8H_{10}	106,2	139,1	—48	25
п-Ксилол	C_8H_{10}	106,2	138,3	—13,3	25
Стирол	C_8H_8	104,1	145,2	—30,6	—
		104,1	145,2	—30,6	10
Этилбензол	C_8H_{10}	106,2	136,2	—95	20
Инден	C_9H_8	116,2	181,6	—1,5	56
α-Метилстирол	C_9H_{10}	118,2	165,4	—23,2	15
Изопропилбензол	C_9H_{12}	120,2	152,4	—96	25
Нафталин	$C_{10}H_8$	128,2	218	80,3	10
	$C_{10}H_8$	128,2	218	80,3	—
Дурол	$C_{10}H_{14}$	134,2	196,8	79,2	25
Декалин	$C_{10}H_{18}$	138,2	191,7	—124	23
α-Метилнафталин	$C_{11}H_{10}$	142,1	244,7	—30,5	10

t_2	A	B	C	P_{20}, мм рт. ст.	L_{20}, мг/л
		Углеводороды $C_n H_{2n+2}$			
120	6,8737	1075,8	233,36	424	1670
110	6,8778	1171,53	224,37	121	569
130	6,9003	1266,9	216,76	35,4	193
40	7,47176	1641,52	234,5	10,5	65,47
155	6,9238	1355,23	209,52	—	—
60	7,3080	1630,7	219,5	3,16	22,1
185	6,93513	1428,8	201,6	—	—
75	7,3388	1719,9	213,8	0,96	7,42
98	7,3225	1776,4	206	0,29	2,45
150	7,3157	1830,0	198,3	$8{,}6 \cdot 10^{-2}$	0,79
131	7,3147	1881,7	190,9	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	0,25
147	7,3143	1930,4	183,8	$7 \cdot 10^{-3}$	0,075
160	7,3123	1973,3	176,6	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$	0,02
175	7,3331	2036,4	172,5	$5{,}7 \cdot 10^{-4}$	0,007
188	7,3095	2052,2	163,5	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	0,001
201	7,3094	2088,9	157,5	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	0,0004
212	7,3156	2127,5	152	$8{,}8 \cdot 10^{-6}$	0,0001
224	7,3097	2155,8	146	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$	0,00002
		Непредельные углеводороды (олефины) ряда $C_n H_{2n}$			
100	6,7857	1014,3	229,8	531	2032,6
103	6,8657	1152,97	225,85	150	689,6
128	6,9007	1257,5	219,2	44	235,9
151	6,9326	1353,5	212,8	13	79,6
173	6,9539	1435,4	205,54	3,9	26,86
233	6,9663	1501,9	197,6	1,16	8,84
72	9,1782	2822,3	—	0,35	2,94
89	9,0905	2927,1	—	0,1	0,91
105	9,2980	3132,5	—	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	0,40
120	8,8090	3061,1	—	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$	0,24
135	9,5694	3485,2	—	$4{,}7 \cdot 10^{-2}$	0,53
		Ароматические углеводороды			
160	6,9121	1214,6	221,2	75	319,8
200	6,95334	1343,9	219,4	21,8	109,5
50	7,3564	1671,8	231,0	4,96	28,76
45	7,3681	1658,3	232,3	6,25	36,2
45	7,3231	1635,7	231,4	6,60	38,2
—	7,2230	1629,2	230	5,1	28,99
55	7,2673	1604,6	222	4,3	24,44
45	7,3253	1628,0	230,7	6,8	39,43
182	7,919	2291	—	1,3	8,24
70	7,2668	1680,1	219,6	1,8	11,6
60	7,2583	1638,0	223,5	3,4	22,27
110	7,1840	1815,3	206,1	0,14	0,97
—	6,9807	1710,3	199,2	0,15	1,05
95	7,4319	1888,2	220,0	0,37	2,71
66	7,8183	2316,6	—	0,82	6,18
130	7,4213	2093,5	218,6	$4{,}4 \cdot 10^{-2}$	0,34

Вещество	Формула	M	$t_{кип}$	$t_{пл}$	t_1
β-Метилнафталин	$C_{11}H_{10}$	142,1	241,1	34,6	15
α-Пропилнафталин	$C_{13}H_{14}$	170,2	272,2	—8,5	20
β-Пропилнафталин	$C_{13}H_{14}$	170,2	273,5	—3	20
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	178,2	340,1	99,1	200
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	178,2	342,3	216	145тв
Дитолилметан	$C_{15}H_{16}$	196,3	392	—	30
Додецилбензол	$C_{18}H_{30}$	246,4	331	3	132
Пирен	$C_{16}H_{10}$	202,3	392	150	25тв
		Спирты			
Метиловый	CH_4O	32	64,5	—97,5	10
Этиловый	C_2H_6O	46,1	78,3	—114,5	—
Пропиловый	C_3H_8O	60,1	97,2	—126,2	19
Изопропиловый	C_3H_8O	60,1	82,4	—89,5	56
н-Бутиловый	$C_4H_{10}O$	74,1	117,7	—80	—
Изобутиловый	$C_4H_{10}O$	74,1	107,9	—108	—9
втор-Бутиловый	$C_4H_{10}O$	74,1	99,5	—11,74	72
трет-Бутиловый	$C_4H_{10}O$	74,1	82,4	25,3	26
н-Пентиловый	$C_5H_{12}O$	88,15	138,1	—78,9	14
Изопентиловый	$C_5H_{12}O$	88,15	132	—117	10
втор-Пентиловый	$C_5H_{12}O$	88,15	119,9	—	2
трет-Пентиловый	$C_5H_{12}O$	88,15	102,3	—9,1	17
Гексиловый	$C_6H_{14}O$	102,2	157	—51,6	24
Гептиловый	$C_7H_{16}O$	116,2	175,8	34,6	63
Октиловый	$C_8H_{18}O$	130,2	195,3	—15	54
Нониловый	$C_9H_{20}O$	144,3	213,3	—5	65
Децило́вый	$C_{10}H_{22}O$	158,3	231,0	6	25
Додециловый	$C_{12}H_{26}O$	186,3	263,5	22,5	12
		—	—	—	24
Тетрадециловый	$C_{14}H_{30}O$	214,4	293	39	20
Гексадециловый	$C_{16}H_{34}O$	252,5	322,3	48,5	35тв 50ж
Октадециловый	$C_{18}H_{38}O$	270,5	349,5	58,5	47тв 61ж
Эйкозиловый	$C_{20}H_{42}O$	298,6	—	65,3	Тв.
Докозиловый	$C_{22}H_{46}O$	326,6	—	70,4	Тв.
Этиленгликоль	$C_2H_6O_2$	62,07	197,9	—12,6	—
Пропиленгликоль	$C_3H_8O_2$	76,1	188,2	Ж.	80 46
Триметиленгликоль	$C_3H_8O_2$	76,1	214,2	Ж.	107 59
Глицерин	$C_3H_8O_3$	92,1	290,0	18,2	125,5
Диэтиленгликоль	$C_4H_{10}O_3$	106,1	244,8	—10,5	92
		Карбоновые кислоты			
Муравьиная	CH_2O_2	40,0	100,7	8,2	8
Уксусная	$C_2H_4O_2$	60,1	117,7	16,6	16,4
Пропионовая	$C_3H_6O_2$	74,1	140,8	—20,8	—20
Масляная	$C_4H_8O_2$	88,1	163,3	—5,3	—
Валериановая	$C_5H_{10}O_2$	102,1	186,4	—34,5	42
Капроновая	$C_6H_{12}O_2$	116,1	202	—1,5	70
Энантовая	$C_7H_{14}O_2$	130,3	220,5	—10	81
Каприловая	$C_8H_{16}O_2$	144,2	237,5	16	92

t_2	A	B	C	P_{20}, мм рт. ст.	L_{20}, мг/л
130	7,4208	2079,4	219,1	$5{,}3 \cdot 10^{-2}$	0,41
155	7,4111	2136,5	201,3	$5{,}7 \cdot 10^{-3}$	0,05
160	7,4123	2141,9	201,4	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,05
340	6,7883	1934,6	155,0	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$	0,0004
187тв	10,9052	4559,4	—	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$	0,0001
128	8,7148	3337,6	—	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	0,012
181	9,2653	3752,45	—	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$	0,003
90тв	12,000	5248,0	—	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	0,00001
			Спирты		
64,5	8,3903	1761,6	255,24	97,5	17,03
—	8,2417	1652,6	230	42,8	107,7
97	8,1889	1690,9	221,35	15,2	49,8
112	7,7259	1351,6	196,7	31,5	103,3
—	8,2749	1873,9	230	6,0	24,2
62	8,7461	2079,8	246,8	8,9	36,0
130	7,2043	1158,5	168,5	11,4	46,1
82	8,2438	1675,5	230	34.8	140,8
45	10,1565	2910,9	—	1,7	8,09
41	10,1883	2883,3	—	2,2	10,5
32	9,9114	2728,9	—	4,2	20,2
55	9,6168	2500,6	—	12,1	58,2
58	9,7988	2914,17	—	0,7	3,90
176	6,8545	1256,8	139,7	0,1	0,63
88	10,5335	3444,5	—	$6 \cdot 10^{-2}$	0,42
150	10,8029	3653,5	—	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	0,17
52	11,560	4055	—	$5{,}25 \cdot 10^{-3}$	0,045
21	19,694	6794	—	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	0,003
40	13,633	4981	—	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$	0,0043
34	20,919	7256	—	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	0,0016
47тв	23,648	8736	—	$6{,}8 \cdot 10^{-7}$	—
62	14,251	5717	—	$5{,}5 \cdot 10^{-6}$	—
56тв	25,865	9787	—	$2{,}9 \cdot 10^{-8}$	—
83	14,143	5928	—	—	—
Тв.	29,735	11 393	—	$1{,}7 \cdot 10^{-10}$	—
Тв.	27,066	10 793	—	$1{,}7 \cdot 10^{-10}$	—
—	9,2087	2976,6	—	0,11	0,372
130	9,5157	3039,0	—	0,14	0,581
83	9,4483	3009,3	—	0,15	0,623
215	9,0767	3018,8	—	$5{,}4 \cdot 10^{-2}$	0,224
101	9,0680	3014,2	—	$6 \cdot 10^{-2}$	0,284
167	10,5564	4206,7	—	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	0,0008
135	9,6857	3533,3	—	$4{,}23 \cdot 10^{-3}$	0,0045
			Карбоновые кислоты		
110	7,884	1860	—	34,4	75,3
	7,1569	1414,1	230	31,7	69,2
118	7,5572	1642,5	233,4	11,9	39,05
140	8,715	2410	—	3,1	12,5
—	8,1952	2089,9	230	0,7	3,36
80	9,3830	2957,5	—	0,19	1,059
100	13,2562	4564,4	—	$4{,}7 \cdot 10^{-3}$	0,029
113	12,1446	4303,8	—	$2{,}85 \cdot 10^{-3}$	0,02
124	12,5237	4574,9	—	$8{,}1 \cdot 10^{-4}$	0,0063

Вещество	Формула	M	$t_{кип}$	$t_{пл}$	t_1
Лауриновая	$C_{12}H_{24}O_2$	200,3	299	48	129
Миристиновая	$C_{14}H_{28}O_2$	228,3	318	60	150
Пальмитиновая	$C_{16}H_{32}O_2$	256,4	351,8	62	163
Стеариновая	$C_{18}H_{36}O_2$	284,5	370разл	69	182
Алифатические амины					
Пропиламин	$C_3H_7NH_2$	59,1	48,5—83	—	0,5
Триэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	73,14	55,5—39	—	—33
Изоэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	101,2	89,35	—114,7	—40
Изобутиламин	$C_4H_9NH_2$	73,1	68,6	—85	1
Диизобутиламин	$(C_4H_9)_2NH$	129,3	139,5	—70	—5
Триизобутиламин	$(C_4H_9)_3N$	185	179	—	32
Додециламин	$C_{12}H_{25}NH_2$	185	248	—28	83
Тетрадециламин	$C_{14}H_{29}NH_2$	213,3	291,2	—	103
Пентадециламин	$C_{15}H_{31}NH_2$	227,4	307,4	36,5	—
Цетиламин	$C_{16}H_{33}NH_2$	241,5	330	46	124
Этилцетиламин	$C_{18}H_{39}NH_2$	269,5	342разл	—	133
Диэтилгексадециламин	$C_{20}H_{41}NH_2$	297,5	355	—	140
Ароматические амины					
Пиридин	C_5H_5N	79,1	115,6	—41,8	—20
Анилин	C_6H_7N	93,1	184,4	—6	—
о-Толуидин	C_7H_9N	107,2	202	—16,3	20
м-Толуидин	C_7H_9N	107,2	203,4	—30,4	20
п-Толуидин	C_7H_9N	107,2	200,6	45	20
N-Метиланилин	C_7H_9N	107,2	195,2	—57	36
N-Этиланилин	$C_8H_{11}N$	121,2	204,4	—63,5	39
N,N'-Диметиланилин	$C_8H_{11}N$	121,2	193,1	2,5	30
2,4-Ксилидин	$C_8H_{11}N$	121,2	214	—	20
2,6-Ксилидин	$C_8H_{11}N$	121,2	217,9	—	44

Значения давления пара при 20°С перечисленных в Приложении 1 веществ вычислены А.Г. Атласовым [5].

Наименования органических веществ в каждом гомологическом ряду расположены (графа 1) в порядке возрастания числа атомов углерода в молекуле.

В графе 2 приведена эмпирическая формула химического соединения, а в графе 3 — его молекулярная масса.

В графах 4 и 5 приведены температуры (в °С) кипения и плавления при нормальном атмосферном давлении, t_1 и t_2 — интервал температур (в °С), в пределах которых справедливы значения эмпирических коэффициентов *A*, *B*, *C*. Отсутствие значений t_1 и t_2 указывает на возможность расчета давления пара в относительно широком интервале температур.

При наличии в таблице значений коэффициентов *A*, *B* и *C* давление насыщенного пара рассчитывают по формуле:

$$\lg P = A - [B/(C+t)],$$

где t — температура, °С.

Если значение *C* отсутствует, пользуются формулой:

$$\lg P = A - (B/T),$$

где T — абсолютная температура (K), равная $273+t$,°С.

В графе 11 приведено значение равновесного давления (упругости) пара при 20°С, выраженное в миллиметрах ртутного столба.

t_2	A	B	C	P_{20}, мм рт. ст.	L_{20}, мг/л
172	10,3341	4157,4	—	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,0015
190	10,7980	4560,0	—	$1,72 \cdot 10^{-5}$	0,0002
212	10,4034	4558,8	—	$7 \cdot 10^{-6}$	0,00009
230	10,4554	4755,1	—	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,0002
		Алифатические амины			
32	7,9142	1617,5	—	247,6	799,08
156	8,103	1709	—	186	742,88
120	8,059	1838	—	61,1	337,65
51	8,1547	1797,4	—	105	419,13
79	7,5350	1758,0	238,4	5,4	38,12
120	8,0480	2127,1	232	$4,1 \cdot 10^{-1}$	4,14
128	8,9067	3169,0	—	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,121
216	8,9089	3480,7	288,1	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,047
—	—	—	—	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,0017
246	8,0228	2952,4	244,4	$7,2 \cdot 10^{-3}$	0,094
257	7,8667	2852,1	229,4	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,0039
266	8,2657	3255,0	254,0	$2,43 \cdot 10^{-4}$	0,004
		Ароматические амины			
130	6,8827	1281,3	205	15,04	66,51
–	7,5717	1941.7	230	0,64	3,25
103	7,6327	1984,1	219	0,21	1,229
105	7,6157	1986,9	218	0,19	1,112
103	7,6123	1981,3	220	0,23	1,347
76	8,6866	2684,1	—	0,24	1,990
81	8,3990	2616,3	—	0,29	1,919
70	8,4691	2561,9	—	0,53	3,507
115	7,6328	2035,4	216	0,10	0,661
87	8,3721	2654,0	—	0,21	1,389

В последней графе приведены значения летучести веществ (в мг/л) при 20°С.

Индекс «разл» в графе 4 означает, что кипение вещества сопровождается его разложением.

Индексы «ж» и «тв» указывают на агрегатное состояние вещества при отмеченной в графах 6 или 7 температуре (жидкое и твердое соответственно).

Приведенные формулы пригодны и для выражения результатов в паскалях (Па). Для этого необходимо к коэффициенту A прибавить lg 133,22=2,12457:

$$A_{\text{Па}} = A + 2{,}12457.$$

Летучесть вещества (мг/м^3), исходя из давления его пара при 20°С, вычисляют по формуле:

$$L_{20} = 16PM \cdot 1000/(273+t) = 16PM \cdot 1000/293.$$

При выражении давления пара в паскалях летучесть рассчитывают по формуле:

$$L_t = 120PM/T.$$

Если t=20°С, то T=293 К, тогда L_{20}=0,41PM мг/м^3.

2. Коэффициенты K для приведения объема воздуха к стандартным условиям

t, °С	Давление (P), кПа/ мм рт.ст.					
	97,33/730	98,66/740	100/750	101,33/760	102,7/770	104/780
6	1,009	1,023	1,036	1,050	1,064	1,078
8	1,002	1,015	1,029	1,043	1,56	1,070
10	0,094	1,008	1,022	1,035	1,049	1,063
12	0,987	1,001	1,015	1,028	1,042	1,055
14	0,981	0,994	1,007	1,021	1,034	1,048
16	0,974	0,987	1,001	1,014	1,027	1,040
18	0,967	0,980	0,994	1,007	1,020	1,033
20	0,961	0,974	0,987	1,000	1,013	1,026
22	0,954	0,967	0,980	0,993	1,006	1,019
24	0,948	0,961	0,974	0,987	1,000	1,012
26	0,941	0,954	0,967	0,980	0,993	1,006
28	0,935	0,948	0,961	0,973	0,986	0,999
30	0,929	0,942	0,954	0,967	0,980	0,992
32	0,923	0,935	0,948	0,961	0,973	0,986
34	0,917	0,929	0,942	0,954	0,967	0,979
36	0,911	0,923	0,936	0,948	0,961	0,973
38	0,905	0,917	0,930	0,942	0,955	0,967
40	0,899	0,911	0,924	0,936	0,948	0,961
ΔP			1 2 3 4	5 6 7 8	9	
ΔK			1 3 4 5	7 8 9 10	12	

Искомый коэффициент K, пользуясь упрощенной таблицей, находят в соответствии со следующей схемой:

$$K=K_{\text{табл}}+\Delta K_t+\Delta K_P,$$

где ΔK_t — поправка на температуру; ΔK_P — поправка на давление.

1. Численное значение давления P путем исключения единиц округляют до целого числа, кратного десяти ($P_{\text{табл}}$):

$$P=P_{\text{табл}}+\Delta P.$$

2. В графе P находят коэффициент, соответствующий заданной температуре. Если значение t (в °С) нечетное, то выписывают значения коэффициента при температуре $t+1$ (ближайшее снизу число) и увеличивают его третий знак на 3 единицы (т.е. прибавляют 0,003).

3. Поправку на ΔP определяют по значениям пропорциональных частей, приведенным внизу основной таблицы.

Примеры. Требуется определить коэффициент K для следующих параметров окружающей среды:

№ п/п	t, °С	P, мм рт.ст.	$P_{\text{табл}}+\Delta P$	$K_{\text{табл}}+\Delta K_t$	ΔK_P	K
1	18	750	750+0	0,994+0	0,000	0,994
2	5	788	780+8	1,078+0,003	0,010	1,091
3	23	743	740+3	0,961+0,003	0,004	0,968
4	29	732	730+2	0,929+0,003	0,003	0,935
5	22	781	730+1	1,019+0	0,001	1,020

В первом примере значение искомого коэффициента берется непосредственно из таблицы. В тех случаях, когда t (в °С) нечетна (примеры 2, 3 и 4), выписывают $K_{\text{табл}}$, соответствующий $P_{\text{табл}}$ и температуре ($t+1$) °С, и прибавляют к нему 0,003.

Поправку на излишек единиц ΔP определяют по вспомогательной таблице (их значения вписаны в графу ΔK_P).

Коэффициент K определяют как сумму поправок на температуру и давление и $K_{\text{табл}}$ (графа K).

В примере 5 ввиду четности t (в °С) поправка на температуру отсутствует.

3. Перечень методических указаний (МУ) по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны, утвержденных МЗ СССР и опубликованных в сборниках

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
Сборник 1—5, год издания 1981, утвержден 18.04.77			
Алюминий, оксид алюминия, алюмоникелевый катализатор	Фотометрический	1611—77	3
Бериллий	Газохроматографический	1612—77	5
Ванадий и его соединения	Фотометрический	1613—77	7
Вольфрам, вольфрамовый ангидрид, карбид вольфрама	—»—	1614—77	9
Германий и его соединения (тетрахлорид германия, диоксид германия, нитрид германия)	Колориметрический	1615—77	11
Кобальт и его соединения	Фотометрический	1616—77	14
Марганца соединения	—»—	1617—77	16
Медь	—»—	1618—77	18
Молибден и его соединения (триоксид и диоксид молибдена, парамолибдат аммония)	—»—	1619—77	20
Мышьяковистый водород	—»—	1620—77	22
Мышьяковистый ангидрид и другие соединения трехвалентного мышьяка	—»—	1621—77	24
Ртуть	Колориметрический	1622—77	26
Водорастворимые соединения никеля	Фотометрический	1623—77	28
Селен и селенистый ангидрид	Полярографический	1624—77	30
Тантал и его соединения (оксиды и фтортанталат калия)	Фотометрический	1625—77	32
Титан и его соединения (диоксид титана, тетрахлорид титана)	—»—	1626—77	35
Тетраэтилсвинец	—»—	1627—77	38
Торий и его соединения (диоксид и нитрат тория)	»	1628—77	40
Трихлорфенолят меди	—»—	1629—77	42
Трихлорсилан	—»—	1630—77	44
Фосфорный ангидрид	—»—	1631—77	46
Фосфористый водород	—»—	1632—77	47
Хромовый ангидрид и соли хромовой кислоты	—»—	1633—77	50
Цинк и его соединения (оксид цинка, цинковая соль пентахлортиофенолренацат-4)	—»—	1634—77	51
Циклопентадиенилтрикарбонил марганца	—»—	1635—77	54
Цирконий и его соединения	—»—	1636—77	56
Аммиак	—»—	1637—77	58
Двуокись азота	—»—	1638—77	60
Озон	—»—	1639—77	62
Оксид углерода	Газохроматографический	1640—77	64

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
Оксид углерода с предварительной конверсией его в метан	—»—	1640—77	66
Аэрозоль серной кислоты	Турбидиметрический	1641—77	69
Сернистый ангидрид	Нефелометрический и фотометрический	1642—77	70
Сероводород	Фотометрический	1643—77	74
Хлор	—»—	1644—77	76
Хлор	—»—	1644а—77	77
Бром	—»—	1644б—77	79
Иод	—»—	1644в—77	81
Хлористый водород	—»—	1645—77	83
Цианистый водород	—»—	1646—77	84
Анилин	—»—	1647—77	86
Ацетон	—»—	1648—77	88
Ацетофенон	Колориметрический	1649—77	90
Бензол, толуол, *м*-, *о*-, *п*-ксилолы	Фотометрический	1650—77	91
Бензотрихлорид	—»—	1651—77	98
1,4-Бензохинон	—»—	1652—77	100
Бензилиден	Колориметрический	1653—77	101
Гексаметилендиизоцианат	Фотометрический	1654—77	103
Гексаген	—»—	1655—77	104
Гексаметилендиамин	Колориметрический	1656—77	106
Гидразин	—»—	1657—77	108
Дикетен, кетен	—»—	1658—77	110
Диметилбензиламин	Фотометрический	1659—77	111
Диметиламин	Колориметрический	1661—77	113
Динитророданбензол	Фотометрический	1662—77	115
Динитробензол, динитротолуол	—»—	1663—77	116
Динитроортокрезол	—»—	1664—77	118
Дифенилпропан	—»—	1665—77	120
Дициклопентадиен	—»—	1666—77	122
Диэтиламин	—»—	1667—77	123
Изопропилбензол	—»—	1668—77	125
Изопропилнитрат	Колориметрический	1669—77	127
Камфора	Фотометрический	1670—77	129
Капролактам	Колориметрический	1671—77	130
Ксилидин	Фотометрический	1672—77	132
Масляный ангидрид	—»—	1673—77	134
Метиловый спирт	—»—	1674—77	136
Метиловый эфир акриловой кислоты	—»—	1675—77	138
Метилэтилкетон	—»—	1676—77	139
Метилпропилкетон, метилгексилкетон	Колориметрический	1677—77	141
α-Нафтохинон	Фотометрический	1677а—77	142
Нитрофенолы (*о*-, *м*-, *п*-изомеры)	—»—	1678—77	144
п-Нитроанизол	—»—	1679—77	145

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
Нитроциклогексан	Полярографический	1680—77	147
	Фотометрический	1681—77	149
Окись этилена	—»—	1682—77	150
Одноосновные карбоновые кислоты C_1—C_9	—»—	1683—77	153
Органические основания: пиридин, α- и β-пиколины	—»—	1684—77	155
Пропаргиловый спирт	—»—	1685—77	158
Сероуглерод	—»—	1686—77	160
Сильван (2-метилфуран)	—»—	1687—77	162
Скипидар	—»—	1688—77	164
Сложные эфиры одноосновных органических кислот (амил-, бутил-, винил-, этилпропилацетаты, метилбутилметакрилаты, бутилметилакрилат)	Колориметрический	1689—77	165
Тетрагидрофуран	—»—	1691—77	167
Триметилолпропан (этриол)	Фотометрический	1692—77	169
Триэтоксисилан, этиловый эфир ортокремневой кислоты (тетраэтоксисилан)	—»—	1693—77	170
Тринитротолуол	—»—	1693а—77	172
Толуидины (сумма изомеров)	—»—	1694—77	174
Толуилендиизоцианат	—»—	1695—77	176
Формальдегид	Полярографический	1696—77	179
Фосген	Фотометрический	1697—77	183
Фенилгидразин	—»—	1698—77	185
Фторорганические соединения (диэтиловые эфиры перфторадипиновой и перфторглутаровой кислот, фреоны, бензотрифторид, гексафторпропилен, дигидрат перфторацетона, трифторэтиловый, трифторбутиловый, тетрафторпропиловый, октафторамиловый спирты, трифторхлорпропан)	—»—	1699—77	187
Фурфурол	Полярографический	1700—77	189
Хлорпеларгоновая кислота	Колориметрический	1701—77	192
Хлористый метилен	Фотометрический	1702—77	194
Хлористый бензил	Колориметрический	1703—77	196
Циклогексанон, циклогексаноноксим	Фотометрический	1704—77	198
Четыреххлористый углерод	—»—	1705—77	200
Эпихлоргидрин	—»—	1706—77	202
	—»—	1707—77	203
Экстралин	—»—	1708—77	205
Этилендиамин	Колориметрический	1709—77	207
Этиленхлоргидрин	Фотометрический	1710—77	209
	—»—	1706—77	211
Аммониевая соль 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д)	—»—	1711—77	213

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
Метафос, тиофос, трихлорметафос-3, формотион, фосфамид	Газохроматографический	1712—77	215
Мышьяксодержащие инсектициды арсенита и арсената кальция, арсенита натрия, парижская зелень, протарс	Фотометрический	1713—77	217
Никотин, анабазин	—»—	1714—77	219
Сульфамат	—»—	1715—77	222
Инсектициды тиофоса, метафоса, метилэтилтиофоса	—»—	1716—77	223
Фосфорорганические инсектициды: карбофос, меркаптофос, метилмеркаптофос, октаметил, препарат М-81	—»—	1717—77	226
Хлорорганические ядохимикаты	Титриметрический и хроматографический	1718—77	228
Пыль	Гравиметрический	1719—77	235
Сборник 6—7, год издания 1982, утвержден 12.07.82			
Ацетонафтен	Фотометрический	2562—82	3
Ацетальдегид	—»—	2563—82	7
Акрилонитрил	—»—	2564—82	11
Акриловая и метакриловая кислоты	—»—	2565—82	15
	Газохроматографический	2566—82	20
Аллиловый спирт	Фотометрический	2567—82	24
Первичные алифатические амины (метиламин, этиламин, пропиламин, бутиламин, гексиламин, моноэтаноламин)	—»—	2568—82	28
2-Амино-1,3,5-триметилбензол (мезидин)	—»—	2569—77	33
п-Анизидин (*п*-аминоанизол)	—»—	2570—82	36
Бериллий	—»—	2571—82	40
Винилтолуол	—»—	2572—82	45
Дихлорэтан	—»—	2573—82	49
Диоксан	—»—	2574—82	53
Дикумилметан	—»—	2575—82	58
Диметиловый эфир терефталевой кислоты	—»—	2576—82	62
Динитриладипиновая кислота	—»—	2577—82	66
3,4-Дихлорпропионамид (пропанил, стама 8-34)	—»—	2578—82	71
Изопрен	—»—	2579—82	75
Сумма карбонилов кобальта и продуктов их разложения	—»—	2580—82	80
Карбазол	Спектрофотометрический	2581—82	84
Коллидин	Фотометрический	2582—82	88
Карбин, тиодан, атразин, хлоразин	—»—	2583—82	91
Кротоновый альдегид	—»—	2584—82	100
Малеиновый альдегид	—»—	2585—82	105

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
Окись мезитила (изопропилиденацетона)	—»—	2586—82	109
2-Метилнафталины	Фотометрический	2587—82	113
Метилнафталин и нафталин	—»—	2588—82	117
Нафталин	—»—	2589—82	121
	Газохроматографический	2590—82	125
Нитроформ	Фотометрический	2591—82	129
Пентахлорацетон и гексахлорацетон	—»—	2592—82	133
Хлорная ртуть (сулема)	Атомно-абсорбционно-спектрофотометрический	2593—82	137
	Фотометрический	2594—82	141
Ртутноорганические ядохимикаты: агронал, гранозан, меркуран, меркургексан, НИЦИФ-1, радосан, этилмеркурхлорид, этилмеркурфосфат	Колориметрический	2595—82	145
Толуилендиамин	Фотометрический	2596—82	150
Тиофен	Нефелометрический	2597—82	154
Трибромметан (бромоформ)	Фотометрический	2598—82	158
Хлористый метил, хлористый этил	—»—	2599—82	162
Циклопентадиен	—»—	2600—82	167
Эфирсульфонат	—»—	2601—82	170
Этилмеркаптан	—»—	2602—82	174
Этилмеркурхлорид (гранозан)	Фотометрический	2603—82	178
Сборник 8, год издания 1983, утвержден 22.04.83			
Азотистокислый натрий	Фотометрический	2742—83	4
Алюминийорганические соединения	—»—	2743—83	8
Аминазин	—»—	2744—83	13
5-Амино-8-окси-3,7-дибром-1,4-нафтохинонимин	—»—	2745—83	17
Антрацен	Спектрофотометрический	2746—83	21
Бромистый метил	Фотометрический	2747—83	25
Винилбутиловый эфир,	—»—	2748—83	29
1,2-дибромпропан	—»—	2749—83	33
Диметилацетамид	Газохроматографический	2750—83	37
о- и *п-*Дихлорбензол	Фотометрический	2751—83	41
2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон	—»—	2752—83	46
Диэтилхлортиофосфат	—»—	2753—83	50
Изопропилхлорформиат	—»—	2754—83	55
Кадмий	—»—	2755—83	60
Метилнитрофос	—»—	2756—83	65
4-Метиламино-1-оксиэтиламиноантрахинон	—»—	2757—83	58
Нитрометан	Фотометрический	2758—83	71
*п-*Оксидифениламин	—»—	2759—83	75
Перхлорметилмеркаптан	—»—	2760—83	78
Симазин, пропазин	—»—	2761—83	82
Симазин	Газохроматографический	2762—83	86

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
Сурьма	Полярографический	2763—83	90
Пятихлористая сурьма	—»—	2764—83	97
Толуол, бутилацетат, бутиловый спирт	Газохроматографический	2765—83	102
Трехфтористая и треххлористая сурьма	Фотометрический	2766—83	107
Трихлорэтилен, тетрахлорэтан, тетрабромэтан	—»—	2767—83	111
Трихлорэтилен, тетрахлорэтилен (перхлорэтилен)	Газохроматографический	2768—83	117
Тетрахлорэтилен	Фотометрический	2769—83	121
Трикрезилфосфат, триксиленилфосфат	—»—	2770—83	126
Трихлорбензол, *п*-фенитидин	—»—	2771—83	131
солянокислый	—»—	2772—83	135
3-Хлор-1-бромпропан, 2-хлорэтансульфохлорид	—»—	2773—83	139
м-Хлорфенилизоцианат, *п*-хлорфенилизоцианат	Фотометрический	2775—83	145
п-Хлоранилин и *м*-хлоранилин	—»—	2774—83	149
Хлорбензол, бромбензол	—»—	2776—83	153
Хлорангидрид трихлоруксусной кислоты	—»—	2777—83	158
Цианурхлорид	—»—	2778—83	162
Сборник 9, год издания 1986, утвержден 6.11.86			
Акрекс	Газохроматографический	4161—86	1
Акролеин	Хроматография в тонком слое сорбента	4162—86	5
1-Амино- и 1,2-диаминоантрахиноны	Полярографический	4163—86	11
о-, *п*-Анизидин (*п*-аминоанизол)	—»—	4164—86	15
Антрахинон	—»—	4165—86	19
Ацетон, дихлорметан, дихлорэтан, трихлорэтилен, бензол	Газохроматографический	4166—86	23
Бензин, бензол, толуол, этилбензол, *м-*, *п-*, *о*-ксилол, стирол, псевдокумол	—»—	4167—86	28
Бензол, толуол, *о-*, *м-*, *п*-ксилол, этилбензол, ацетон, циклогексан, этилацетат, бутиловый спирт	—»—	4168—86	34
Бензол, толуол, этилбензол, *о-*, *м-*, *п*-ксилол, изопропилбензол	—»—	4169—86	40
Бензохинон	Полярографический	4170—86	46
Бенз[*а*]пирен, бенз[*е*]пирен	Газохроматографический	4171—86	50
Бенз[*а*]пирен	Спектрофлуориметрический	4172 —86	56
н-, *втор-* и *трет*-Бутиловый спирты	Газохроматографический	4173—86	62

Определяемое вество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
Винилхлорид	—»—	4174—86	66
Диоксид углерода	—»—	4175—86	74
Диметилбензиламин	Хроматография в тонком слое сорбента	4176—86	77
Диметилформамид	Газохроматографический	4177—86	85
Дихлорэтан, хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен	—»—	4178—86	90
Изопентан	—»—	4179—86	95
Канифоль талловая	—»—	4180—86	99
Метилмеркаптан, этилмеркаптан, диметилдисульфид, метанол	—»—	4181—86	104
α- и β-Нафтолы	Полярографический	4182—86	109
α-Нафтохинон	—»—	4183—86	113
Никель, его оксиды и сульфиды	Фотометрический	4184—86	117
п-Оксидифениламин	Полярографический	4185—86	122
Олово и его неорганические соединения	Фотометрический	4186—86	126
Оксид и диоксид азота	—»—	4187—86	130
Ртуть	—»—	4188—86	135
Свинец	Полярографический	4189—86	139
	Спектрографический	4190—86	144
Стирол	Полярографический	4191—86	151
	Хроматографический на бумаге	4192—86	155
Тетракарбонил никеля	Газохроматографический	4193—86	160
Тетрафторэтокси-2,4-фенилдиамин	—»—	4194—86	172
Фенантрен	Хроматография в тонком слое сорбента	4195—86	176
Фенантрен	Фотометрический	4196—86	180
Фенитидин солянокислый	Полярографический	4197—86	184
Фосфористый и мышьяковистый водород	Фотометрический	4198—86	188
Хлораль (трихлоруксусный альдегид)	Газохроматографический	4199—86	194
α-Хлор-4-хлортолуол (*п*-хлорбензил хлористый)	—»—	4200—86	198
Этилацетат, бутилацетат, диметилформамид	—»—	4201—86	203
5-Этоксифенилен-1,2-тиазоний хлористый	Полярографический	4202—86	207
Ацетон, изопропилбензол, α-метилстирол	Газохроматографический	4203—86	210
Сборник 10, год издания 1988, утвержден 30.03.88			
Бутиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты	Газохроматографический	4564—88	3
Винилацетат, этилацетат, пропилацетат, бутилацетат, амилацетат	—»—	4565—88	8
Гексахлорбензол	Фотометрический	4566—88	13

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
Гексиловый и октиловый спирты	Газохроматографический	4567—88	17
Гидроперекись изопропилбензола	Фотометрический	4568—88	22
Глицидол	—»—	4569—88	27
Дибензилкетон	Хроматография в тонком слое	4570—88	31
4,4-Диметилдиоксан-1,3, изопрен, метанол, толуол	Газохроматографический	4571—88	35
4,4-Диметилдиоксан	Фотометрический	4572—88	40
Диоксид хлора	—»—	4573—88	44
Едкие щелочи и карбонат натрия	—»—	4574—88	49
Изобутилен	—»—	4575—88	56
Изооктиловый спирт	Газохроматографический	4576—88	61
Изопропиловый спирт, пропан, гексан	—»—	4577—88	65
Карбонат циклогексиламина	Фотометрический	4578—88	70
Медь, никель, кобальт	Полярографический	4579—88	74
Мезитилен	Газохроматографический	4580—88	81
	Фотометрический	4581—88	85
Метилбензилкетон	Хроматография в тонком слое	4582—88	89
Нитрит дициклогексиламина (ингибитор НДА)	Фотометрический	4583—88	93
Нитрит дициклогексиламина (ингибитор НДА)	Хроматография в тонком слое	4584—88	98
Органические перекиси (*трет*-бутилперацетат, *трет*-бутилпербензоат, *трет*-бутилгидроперекиси, гидроперекись изопропилбензола)	Фотометрический	4585—88	103
Перекись водорода и органические перекиси	—»—	4586—88	109
Пропионовая, монохлорпропионовая и дихлорпропионовая кислоты	Газохроматографический	4587—88	115
Серная кислота и диоксид серы	Фотометрический	4588—88	122
Стеарат цинка	—»—	4589—88	129
Трикрезол (смесь *о*-, *п*-крезолов и фенола)	Газохроматографический	4590—88	133
Уксусная кислота и метанол	—»—	4591—88	139
Уксусная кислота	Фотометрический	4592—88	144
Углеводороды	Газохроматографический	4593—88	148
Фенантрен	—»—	4594—88	154
Формальдегид	—»—	4595—88	159
Фурфуриловый спирт	Фотометрический	4596—88	165
Фурфуриловый спирт и фенол	Газохроматографический	4597—88	169
Фурфурол, метилфурфурол, фурфуриловый, метилфурфуриловый спирты	—»—	4598—88	175

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
Циклогексан	Фотометрический	4599—88	181
Циклогексиламин	—»—	4600—88	186
Хлорангидриды акриловой и метакриловой кислот и метакрилового ангидрида	—»—	4601—88	192
Хлорбензилкетон	Хроматография в тонком слое	4602—88	198
Хромат циклогексиламина	Фотометрический	4603—88	202
Этилцеллозольв	—»—	4604—88	206
Бромид и иодид таллия	—»—	4605—88	213
*Сборник 13, год издания 1979, утвержден 5.08.76**			
Борная кислота и борный ангидрид	Фотометрический	1452—76	3
Теллур и его соединения	—»—	1453—76	5
Монохлористая сера	—»—	1454—76	7
Гидрид германия	—»—	1455—76	9
Спирты жирного ряда C_1—C_5 и фуриловый спирт	—»—	1456—76	12
Формамид и диметилформамид	—»—	1457—76	15
Этилидендиацетат	—»—	1458—76	18
Дивинил	—»—	1459—76	20
п-Метилуретанбензолсульфогидразид (порофор ЧХЗ)	—»—	1460—76	22
Фенол и диметилфенол	—»—	1461—76	24
Трифенилфосфат и фенол	—»—	1462—76	26
о-, *м-*, *п*-Трикрезилфосфат и трифенилфосфат	Хроматография в тонком слое сорбента	1463—76	29
о- и *п*-Нитроанилин	Фотометрический	1464—76	34
3,4-Дихлоранилин	—»—	1465—76	36
3,4-Дихлоранилин	Полярографический	1466—76	38
3,4-Динитрохлорбензол	Фотометрический	1467—76	40
Диметиланилин	—»—	1468—76	42
Хлористый бензоил	—»—	1469—76	44
Нитробензотрифторид	—»—	1470—76	47
Трефлан (трифтор-2,6-динитродипропил-*п*-толуидин)	—»—	1471—76	49
Бутиламид бензолсульфокислоты	Фотометрический в УФ-области	1472—76	51
Фенол, *о-*, *м-*, *п*-крезолы	Хроматография в тонком слое сорбента	1473—76	53
Метальдегид	То же	1474—76	57
Диметилвинилэтанил-*п*-оксифенилметан	Фотометрический	1475—76	60
Фенацетин	—»—	1476—76	62
Анальгин	—»—	1477—76	64
Пирамидон	—»—	1478—76	66
Стрептомицин	Спектрофотометрический	1479—76	68

* Сборники 11 и 12 находятся в переиздании.

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
Ампициллин	—»—	1480—76	71
Метилтестостерон, ацетат дегидропрегненолона	—»—	1481—76	73
Сульфапиридазин, сульфадиметоксин, сульфамонометаксин, 3-хлор-6-сульфаниламидопиридазин	Фотометрический	1482—76	75
Гардона	Хроматография в тонком слое сорбента	1483—76	77
Бензальдегид	Фотометрический	1484—76	79
Терфенилы	Нефелометрический	1485—76	81
Соласодин	Фотометрический	1486—76	83
Поликарбацин	—»—	1487—76	75
Каратан и акрекс	Хроматография в тонком слое сорбента	1488—76	88
Семерон	То же	1489—76	90
Дихлорбутадиен и трихлорбутадиен	Газохроматографический	1490—76	92
Хлоропрен	—»—	1491—76	94
Органические вещества (в пересчете на углерод)	—»—	1492—76	97
Бензол, толуол, *о-*, *м-*, *п*-ксилолы, стирол, метилметакрилат	—»—	1493—76	100
Этиловый спирт	—»—	1494—76	102
α-Метилстирол	Кинетико-спектрофотометрический	1495—76	104
Диметилформамид	Газохроматографический	1495а—76	106
	Колориметрический	166—77	108
Сборник 14, год издания 1979, утвержден 31.01.77			
Кадмий	Полярографический	1572—77	1
Паральдегид	Газохроматографический	1573—77	4
Изомеры нитротолуола и толуидина	—»—	1574—77	9
Дифтордихлорэтилен	—»—	1575—77	14
Фурфурол, фуриловый спирт, монофурфурилиденацетон	Хроматография в тонком слое сорбента	1576—77	18
Хлористый аллил, четыреххлористый углерод, 1,2-дихлорпропан	Газохроматографический	1577—77	22
Гексафторбензол	—»—	1578—77	29
Пентафторбензол, монохлорпентафторбензол	—»—	1579—77	34
Октафтортолуол, гексафторбензол, монохлорпентафторбензол	»	1580—77	38
Пентафторанилин	—»—	1581—77	43
Дибутилкетон	—»—	1582—77	47
Метилентетрагидропиран	—»—	1583—77	50
Тестостерон, метиотестостерон	—»—	1584—77	54

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
Циклогексиламин (ингибитор Ц-2)	Хроматография в тонком слое сорбента	1585—77	58
Хлористый аллил	Фотометрический	1586—77	64
о- и *п*-Толуидины	—»—	1587—77	69
о- и *п*-Нитротолуолы	—»—	1588—77	73
м-Трифторметилфенилизоцианат	—»—	1589—77	77
N-Винилпирролидон	—»—	1590—77	81
4,4-Диаминодифенилсульфид	—»—	1591—77	84
2-Нафтойная кислота	—»—	1592—77	89
Диангидрид нафталинтетракарбоновой кислоты	—»—	1593—77	91
2,3-Дихлорпропилен	—»—	1594—77	94
2,6-Нафталиндикарбоновая кислота, дихлорангидрид нафталиндикарбоновой кислоты	—»—	1595—77	99
Нафталинтетракарбоновая кислота	—»—	1596—77	102
4,4′-Азобензолдикарбоновая кислота	—»—	1597—77	105
Оксид хрома	—»—	1598—77	108
Сборник 15, год издания 1979, утвержден 6.06.79			
Амино-2-аминофенилбензимидазол (мягчитель-2)	Фотометрический	1985—79	1
Ацетон, формальдегид, фенол, фурфурол, фуриловый спирт, бензиловый спирт, ксилол, толуол, крезолы	Газохроматографический	1986—79	4
4′-Амино-3,5,6-трихлорпиколиновая кислота	Потенциометрический	1987—79	8
Бензолсульфохлорид	Фотометрический	1988—79	11
Бенлат	Хроматография в тонком слое сорбента	1989—79	15
Бромофос	—»—	1990—79	19
Валексон	—»—	1991—79	23
Витавакс (карбексин)	Хроматография в тонком слое сорбента и спектрофотометрический	1992—79	27
Оксид углерода, метан, этан, диоксид углерода, этилен, ацетилен, пропилен, изопентан, бензол, толуол, стирол, этилбензол	Газохроматографический	1993—79	32
Метан, оксид углерода, этан, пропан, этилен, пропилен, гексан, циклогексан, бензол, толуол	—»—	1994—79	38
Глицидный спирт	Фотометрический	1995—79	42
Дилор	Хроматография в тонком слое сорбента	1996—79	46
1,4-Диметилпиперазин	Газохроматографический	1997—79	50

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
Диметилтерефталат	—»—	1998—79	54
3,5-Динитро-4-хлорбензотрифторид	—»—	1999—79	58
4,4'-Дифениллитандиизоцианат	Фотометрический	2000—79	61
N-Изопропиланилин	Газохроматографический	2001—79	65
Изопропилцеллозольв, бутилцеллозольв	Фотометрический	2002—79	68
Калиевая и натриевая соли 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновой кислоты	Полярографический	2003—79	72
Капролактам	Газохроматографический	2004—79	75
Моногидрохлоридпиколин и дигидрохлорид-α-пиколин	Фотометрический	2005—79	79
Моно-, ди- и трихлоруксусная кислоты	—»—	2006—79	82
Монохлорацетилхлорид	—»—	2007—79	86
Монохлор-*п-трет*-бутилтолуол, 2,5-дихлор-*п-трет*-бутилтолуол, 2,3,6-трихлор-*п-трет*-бутилтолуол, 2,3,6-трихлортолуол	Газохроматографический	2008—79	89
Меркаптаны, сульфиды, дисульфиды	»	2009—79	93
Нитрохлорбензол	—»—	2010—79	97
Оксид иттрия	Пламенно-фотометрический	2011—79	100
Оксид триметилэтилена	Газохроматографический	2012—79	105
Свинец и его соединения	Фотометрический	2013—79	108
Свинец	»	2014—79	112
п-трет-Бутилтолуол	Газохроматографический	2015—79	116
Толуол, хлорбензол, хлорэтан, бромэтан, этиловый и бутиловый спирты	—»—	2016—79	119
2,4,4'-Триаминобензанилид	Фотометрический	2017—79	123
Трихлорбутадиен, тетрахлорбутадиен	Газохроматографический	2018—79	126
Трихотецин	Хроматография в тонком слое сорбента	2019—79	131
Феназон-(фенил-4-амино-5-хлорпиридазон-6)	Спектрометрический	2020—79	134
Хлораминопиколины	Газохроматографический	2021—79	137
п-Хлорбензотрифторид и *п*-хлорбензотрихлорид	—»—	2022—79	140
Хлорированные углеводороды	Нефелометрический	2023—79	144
Хлорпиколины	Газохроматографический	2024—79	150
Цианокс	Хроматография в тонком слое сорбента	2025—79	154
Этиловые эфиры акриловой и метакриловой кислот	Фотометрический	2026—79	157
Метоксидиэтиленгликолевый эфир акриловой кислоты	—»—	2027—79	161
Эупарен	Хроматография в тонком слое сорбента	2028—79	165

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
Хлорид натрия	Иодометрический	2029—79	170
Ялан	Хроматография в тонком слое сорбента	2030—79	172
Сборник 16, год издания 1980, утвержден 23.09.80			
Акриламид	Фотометрический	2211—80	3
Анилат	—»—	2212—80	7
Аспирин	—»—	2213—80	11
Базудин	Хроматография в тонком слое сорбента	2214—80	15
Бензол, хлорбензол, 1,2- и 1,4-дихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, 1,2,4,5-тетрахлорбензол	Газохроматографический	2215—80	24
Бромистый изопропил, бромистый пропил, бромистый изобутил, бромистый бутил, бромистый изоамил, бромистый амил, гексил, гептил, децил	—»—	2216—80	31
2-Бромпентан	—»—	2217—80	39
о-Бромфенол, *м*-нитробромбензол	—»—	2218—80	43
Витамицин	Хроматография в тонком слое сорбента	2219—80	51
Дибутилфенилфосфат	Фотометрический	2220—80	55
Дибутилфталат, диоктилфталат, дидодецилфталат	—»—	2221—80	59
Дибутилфталат, диоктилфталат	Газохроматографический	2222—80	64
Диметилфталат, бензилбутилфталат, динонилфталат	—»—	2223—80	68
Ди-(3-метилгексилфталат)	Хроматография в тонком слое сорбента	2224—80	73
Дифенамид	—»—	2225—80	77
	Газохроматографический	2226—80	82
Дифурфурилиденацетон	—»—	2227—80	86
Дихлоральмочевина	Хроматография в тонком слое сорбента	2228—80	90
4,4′-Дихлордифенилсульфон	Газохроматографический	2229—80	96
Диэтилфталат	—»—	2230—80	100
Дозанекс	Хроматография в тонком слое сорбента	2231—80	104
Изоамилбромид	Газохроматографический	2232—80	109
Левомицетин	Фотометрический	2233—80	113
Метакриламид	—»—	2234—80	117
Метилнитроацетат	Спектрофотометрический	2235—80	121
Монофурфурилиденацетон	Газохроматографический	2236—80	125
Нафталевый ангидрид	Фотометрический	2237—80	129
Никотиновая кислота и никотинамид	Спектрофотометрический	2238—80	132
Псевдокумол	—»—	2239—80	136
Оксиды редкоземельных металлов (лантан, празеодим,			

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций)	Спектрографический	2240—80	140
Оксид скандия	Комплексонометрический	2241—80	143
Тетрахлорбутен	Газохроматографический	2242—80	147
Тетрациклин	Фотометрический	2243—80	152
Талозин	Спектрофотометрический	2244—80	156
Тур (хлорхолинхлорид)	Хроматография в тонком слое сорбента	2245—80	160
Фтористый водород	Фотометрический	2246—80	164
Растворимые и нерастворимые соли фтористоводородной кислоты	—»—	2247—80	169
Фенол, фурфурол, фуриловый спирт	Хроматография в тонком слое сорбента	2248—80	177
Хлорекс	Фотометрический	2249—80	182
Двуокись церия	—»—	2250—80	186
Этиленхлоргидрин	Газохроматографический	2251—80	190
Этилнитроацетат	Фотометрический	2252—80	194
Сборник 17, год издания 1981, утвержден 18.03.81			
Амидопирин	Фотометрический	2304—81	3
Афуган	Хроматография в тонком слое сорбента	2305—81	6
Бензатрон	Фотометрический	2306—81	9
Бензилпенициллин	—»—	2307—81	13
Бензооксазолон	—»—	2308—81	16
Гексахлорбутадиен	Газохроматографический	2309—81	19
Рутения диоксид	Фотометрический	2310—81	22
Дикрил и менид	Хроматография в тонком слое сорбента	2311—81	25
О-,О-Диметил-2,2-дихлорвинилфосфат (ДДВФ)	Газохроматографический	2312—81	29
Диметилдихлорвинилфосфат, γ-гексахлорциклогексан и дихлордифенилтрихлорэтан	—»—	2313—81	33
Диметилтерефталат, метилацетат, метилбензоат, метилтолуилат, метиловый и *п*-толуиловый спирты, *п*-толуиловый альдегид, *п*-толуиловая кислота, *п*-ксилол, дитолилметан	—»—	2314—81	37
Диметилцианамид	Фотометрический	2315—81	42
1,3-Дихлорпропилен	Газохроматографический	2316—81	45
3,4-Дихлорпропионанилид	—»—	2317—81	49
Дурсбан	—»—	2318—81	52
Зоокумарин	Хроматография в тонком слое сорбента	2319—81	55
Лассо, СР-52223, суффикс	Спектрофотометрический	2320—81	59
Малоран	Хроматография в тонком слое сорбента	2321—81	62

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
	Газохроматографический	2322—81	65
Метанол, формальдегид	Фотометрический	2323—81	68
Метилизобутилкетон	Газохроматографический	2324—81	73
Стронция оксид и диоксид	Спектральный	2325—81	77
2,3-Оксинафтойная кислота	Фотометрический	2326—81	80
Олеандомицин	Фотометрический	2327—81	83
Парафиновые углеводороды C_1—C_{10} и ароматические углеводороды	Газохроматографический	2328—81	86
Пентахлорацетофенон	Хроматография в тонком слое сорбента	2329—81	91
Пиримор	Спектрофотометрический	2330—81	94
Рицид	Хроматография в тонком слое сорбента	2331—81	97
Сероокись углерода	Газохроматографический	2332—81	100
Сера	Фотометрический	2333—81	103
Смолистые вещества	Флуоресцентный	2334—81	106
Тачигарен	Хроматография в тонком слое сорбента	2335—81	109
Топсины НФ-35 и НФ-44	То же	2336—81	112
Трехбромистый бор	Фотометрический	2337—81	115
1-Фенил-4,5-дихлорпиридазон	—»—	2338—81	119
м-Фенилендималеимид	—»—	2339—81	122
Феназон и дихлорпиридазон	Газохроматографический	2340—81	126
Фгалан	Фотометрический	2341—81	130
Фтористый алюминий	—»—	2342—81	133
Фторобан, ингалан, диэтиловый эфир и этиловый спирт	Газохроматографический	2343—81	136
6-Хлорбензоксазолон, хлорметил-6-хлорбензоксазолон	Спектрофотометрический	2344—81	140
1-Хлор-2-этилгексан	Фотометрический	2345—81	143
Цианплав и цианистый водород	—»—	2346—81	146
Цинк и кадмий	Полярографический	2347—81	150
Сборник 18, год издания 1983, утвержден 21.04.83			
Бальзам лесной «А»	Газохроматографический	2694—83	1
Вернам	Хроматографический	2695—83	6
Гексахлорбензол	Газохроматографический	2696—83	15
Гексафторид серы	—»—	2697—83	19
4,4-Дитиодифенил-бис-малеимид	Хроматография в тонком слое сорбента	2698—83	22
2,3-Дихлорпропен	Газохроматографический	2699—83	26
Дихлорэтан, псевдокумол моно- и дихлорметилпсевдокумол	—»—	2700—83	30
Изобутиловый спирт	—»—	2701—83	37
Изомеры хлортолуола	—»—	2702—83	41
Метил-*трет*-бутиловый эфир	—»—	2703—83	45
Метилтолуилат, динил, диметилтерефталат	—»—	2704—83	50
Метилфенилдиметоксисилан	—»—	2705—83	56

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
Мононитронафталин и изомеры 1,5- и 1,8-динитронафталина	—»—	2706—83	60
Пиридон и нитропиридон	Хроматография в тонком слое сорбента	2707—83	65
Пропионовый альдегид	Газохроматографический	2708—83	70
N-(3-Хлорфенил)-N′,N-диметилгуанидин (ФДН)	Хроматография в тонком слое сорбента	2709—83	75
Фосфорорганические пестициды (карбофос, метафос, метилнитрофос, бромофос, трихлорметафос-3, цидиал, цианокс)	Газохроматографический	2710—83	83
Фуран, тетрагидрофуран и сильван	—»—	2711—83	89
Хлоризопрен, хлорметилбутен, дихлорметилбутен	—»—	2712—83	94
Холинхлорид	Хроматография в тонком слое сорбента	2713—83	98
Циодрин	Газохроматографический	2714—83	103
Эпихлоргидрин	—»—	2715—83	108
Алюминий, ванадий, кремний, литий, магний, медь, никель, олово, сурьма, титан, хром, цинк и их соединения	Спектрографический	2716—83	112
Хром, никель, кобальт, железо, марганец, алюминий, молибден, медь, титан и вольфрам	—»—	2717—83	118
Алюмосиликат бария	Фотометрический	2718—83	126
Акролеин	—»—	2719—83	130
Арсенид галлия	—»—	2720—83	134
Белково-витаминный концентрат (БВК)	—»—	2721—83	139
Бромбензантрон, дибромбензантрон	—»—	2722—83	144
Ванилин	—»—	2723—83	148
Гваякол	—»—	2724—83	152
Диалкилфталат	—»—	2725—83	156
Дилудин	—»—	2726—83	157
Метилциклопентадиен	—»—	2727—83	162
3,5-Динитро-4-хлорбензойная кислота	—»—	2728—83	166
Метиловый эфир метоксиуксусной кислоты	—»—	2729—83	168
Монометакрилат полипропиленгликоля	—»—	2730—83	172
Монохлорметилпсевдокумол	—»—	2731—83	176
Озон	—»—	2732—83	180
О-Оксибензиловый спирт	—»—	2733—83	186
1-Оксиэтилидендифосфоновая кислота, тринатривая			

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
соль оксиэтилидендифосфоновой кислоты, нитрилотриметиленфосфоновая кислота	—»—	2734—83	189
Пирен	Спектрофотометрический	2735—83	194
Рифампицин	Фотометрический	2736—83	198
Фосфиноксид и триизоамилфосфиноксид	—»—	2737—83	202
Фуразолидон	—»—	2738—83	207
Этиловый эфир цианусной кислоты	—»—	2739—83	211
Ксантогенаты	Титриметрический	2739—83	215
Сборник 19, год издания 1984, утвержден 06.09.83			
Адипиновая и себациновая кислоты	Фотометрический	2877—83	3
Бутилнитрит	—»—	2878—83	7
Винилглицидиловый эфир этиленгликоля	Газохроматографический	2879—83	10
Вольфрам	Полярографический	2880—83	13
Диэтилентриамин, этилендиамин, триэтилентетрамин	Газохроматографический	2881—83	17
Диэтилтеллурид	Полярографический	2882—83	21
Ди(2-этилгексил)фенилфосфат и дифенил(2-этилгексил) фосфат	Фотометрический	2883—83	25
3,4-Диметоксифенилацетонитрил	—»—	2884—83	30
3,4-Диметоксибензилхлорид	—»—	2885—83	34
2,3-Дибром-2-бутен-1,4-диол-1,2-диметоксибензол (вератрол)	—»—	2886—83 2887—83	37 40
Дибутилсебацинат	Газохроматографический	2888—83	43
Дибутилфталат, диоктилфталат, дибутилсебацинат, диоктиладипинат	—»—	2889—83	47
Кетоэфир	—»—	2890—83	55
Компоненты бензаметанольной смеси (метанол, изобутанол, углеводороды)	—»—	2892—83	60
Которан	Хроматография в тонком слое сорбента	2893—83	65
Канифоль	Фотометрический	2894—83	69
Летучие жирные кислоты (уксусная, пропионовая, масляная, изомасляная, валериановая, изовалериановая)	Газохроматографический	2895—83	72
Аэрозоль масла	Спектрофотометрический	2896—83	76
Марганец, железо	Полярографический	2897—83	80
Медь	—»—	2898—83	86
Метанол	Газохроматографический	2899—83	90
Метурин	Фотометрический	2900—83	93
Молибден	Полярографический	2901—83	97
Метиловый, этиловый, изопропиловый, *н*-пропиловый, *н*-бутиловый, *втор*-бутиловый			

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
и изобутиловый спирты	Газохроматографический	2902—83	102
3-Нитро-4-хлорбензотрифторид	—»—	2903—83	106
Норборнен, норборнадиен	—»—	2904—83	109
Углерода оксид	—»—	2905—83	113
Свинец, олово, медь, кадмий	Полярографический	2906—83	117
Стиромаль	Спектрофотометрический	2907—83	122
Тетраэтилсвинец	Газохроматографический	2908—83	125
Титан	Полярографический	2909—83	129
Тиодифениламин	Фотометрический	2910—83	134
Третичные жирные амины и аминоспирты (триэтиламин, диметилэтаноламин, диэтилэтаноламин, триэтаноламин)	—»—	2911—83	137
Трифторметилфенилмочевина	»—	2912—83	142
Фенурон	Хроматография в тонком слое сорбента	2912—83	145
Фенилметилмочевина	Фотометрический	2913—83	150
Хлористый натрий	—»—	2914—83	153
Хлорэндиковый ангидрид	Хроматография в тонком слое сорбента	2915—83	156
Хром(VI) и (III)	Полярографический	2916—83	161
Цианистый водород	Фотометрический	2917—83	167
Этилен, пропилен, ацетальдегид	Газохроматографический	2918—83	171
Сборник 20, год издания 1984, утвержден 26.09.84			
6-Аминопенициллиновая кислота	Фотометрический	3101—84	1
Анабазин, анабазингидрохлорид, нитрозоанабазин, полиакрилин, лупинин	Хроматография в тонком слое сорбента	3102—84	6
Гиббересиб	Фотометрический	3103—84	15
Декабромдифенилоксид	Турбидиметрический	3104—84	21
N,N′-Диметиламинопропионитрил	Газохроматографический	3105—84	26
Диметилпропанидамин	Фотометрический	3106—84	33
3,5-Динитро-4-хлорбензотрифторид	Газохроматографический	3107—84	38
Дициклобутилиден	Фотометрический	3108—84	43
Карбокромен	—»—	3109—84	48
Магний, алюминий и их окислы	—»—	3110—84	52
Металлилхлорид	Газохроматографический	3111—84	61
Метан, изобутан, пентан, изопентан	—»—	3112—84	67
Метилаль	—»—	3113—84	72
Метил-N-(2-бензимидазолил) карбамат	Фотометрический	3114—84	76
3-Метил-4-тиометилфенол	—»—	3115—84	82
Монометиловый эфир адипиновой кислоты	Газохроматографический	3116—84	87
Нефтяные сульфоксиды	Жидкостно-хроматографический	3117—84	92

Определяемое вещество	Метод анализа	№ утверждения	Страница
Пентакарбонил железа	Фотометрический	3118—84	105
Предельные (C_1—C_{10}), непредельные (C_2H_5) и ароматические (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы, стирол) углеводороды	Газохроматографический	3119—84	110
Пропиленхлоргидрин	—»—	3120—84	129
Титанат бария, тетратитанат бария, титанат бария — алюминия, титанат бария—кальция, титанат — цирконат бария	Полярографический	3121—84	134
2,4,4′-Тринитробензанилид	Фотометрический	3122—84	139
Формальдегид	Газохроматографический	3123—84	143
Однозамещенный фосфат хрома и медь-хромфосфаты	Фотометрический	3124—84	149
Изофталевая кислота	Полярографический	3125—84	154
Хлорат магния	Хроматография в тонком слое сорбента	3126—84	159
п-Хлорбензотрихлорид	Газохроматографический	3127—84	166
п-Хлорбензотрифторид	—»—	3128—84	171
Ди-β, β′-хлорэтиловый эфир винилфосфоновой кислоты	Фотометрический	3129—84	176
Этиленгликоль	—»—	3130—84	182
1,3-Дихлорбутен-2,3,4-дихлорбутен-1,1,4-дихлорбутен-2 (*цис-* и *транс-*)	Газохроматографический	3131—84	187
Железо, марганец, хром, никель, магний	Атомно-абсорбционно-спектрофотометрический	3132—84	193
Капролактам	Газохроматографический	3133—84	199
Никотин	—»—	3134—84	203
Фосфат цинка	Полярографический	3135—84	207

4. Перевод объемной концентрации (1:1 000 000, 1 ppm)* в массовую (мг/л) для газов и паров

Молекулярная масса	1 ppm=*x* мг/л	Молекулярная масса	1 ppm=*x* мг/л	Молекулярная масса	1 ppm=*x* мг/л
1	0,0000409	12	0,000491	23	0,000941
2	0,0000818	13	0,000532	24	0,000982
3	0,0001227	14	0,000573	25	0,001022
4	0,0001636	15	0,000614	26	0,001063
5	0,0002045	16	0,000654	27	0,001104
6	0,0002454	17	0,000695	28	0,001145
7	0,0002863	18	0,000736	29	0,001186
8	0,000327	19	0,000777	30	0,001227
9	0,000368	20	0,000818	31	0,001268
10	0,000409	21	0,000859	32	0,001309
11	0,000450	22	0,000900	33	0,001350

* ppm содержание 1 объема исследуемого вещества в 1 000 000 объемов воздуха.

Молекулярная масса	1 ppm=x мг/л	Молекулярная масса	1 ppm=x мг/л	Молекулярная масса	1 ppm=x мг/л
34	0,001391	85	0,00348	136	0,00556
35	0,001432	86	0,00352	137	0,00560
36	0,001472	87	0,00356	138	0,00564
37	0,001513	88	0,00360	139	0,00569
38	0,001554	89	0,00364	140	0,00573
39	0,001595	90	0,00368	141	0,00577
40	0,001636	91	0,00372	142	0,00581
41	0,001677	92	0,00376	143	0,00585
42	0,001718	93	0,00380	144	0,00589
43	0,001759	94	0,00384	145	0,00593
44	0,001800	95	0,00389	146	0,00597
45	0,001840	96	0,00393	147	0,00601
46	0,001881	97	0,00397	148	0,00605
47	0,001922	98	0,00401	149	0,00609
48	0,001963	99	0,00405	150	0,00613
49	0,002004	100	0,00409	151	0,00618
50	0,002045	101	0,00413	152	0,00622
51	0,002086	102	0,00417	153	0,00626
52	0,002127	103	0,00421	154	0,00630
53	0,002168	104	0,00425	155	0,00634
54	0,002209	105	0,00429	156	0,00638
55	0,002250	106	0,00434	157	0,00642
56	0,002290	107	0,00438	158	0,00646
57	0,002331	108	0,00442	159	0,00650
58	0,002372	109	0,00446	160	0,00654
59	0,002413	110	0,00450	161	0,00658
60	0,002454	111	0,00454	162	0,00663
61	0,002495	112	0,00458	163	0,00667
62	0,00254	113	0,00462	164	0,00671
63	0,00258	114	0,00466	165	0,00675
64	0,00262	115	0,00470	166	0,00679
65	0,00266	116	0,00474	167	0,00683
66	0,00270	117	0,00479	168	0,00687
67	0,00274	118	0,00483	169	0,00691
68	0,00278	119	0,00487	170	0,00695
69	0,00282	120	0,00491	171	0,00699
70	0,00286	121	0,00495	172	0,00703
71	0,00290	122	0,00499	173	0,00708
72	0,00294	123	0,00503	174	0,00712
73	0,00299	124	0,00507	175	0,00716
74	0,00303	125	0,00511	176	0,00720
75	0,00307	126	0,00515	177	0,00724
76	0,00311	127	0,00519	178	0,00728
77	0,00315	128	0,00524	179	0,00732
78	0,00319	129	0,00528	180	0,00736
79	0,00323	130	0,00532	181	0,00740
80	0,00327	131	0,00536	182	0,00744
81	0,00331	132	0,00540	183	0,00748
82	0,00335	133	0,00544	184	0,00753
83	0,00339	134	0,00548	185	0,00757
84	0,00344	135	0,00552	186	0,00761

Молекулярная масса	1 ppm=x мг/л	Молекулярная масса	1 ppm=x мг/л	Молекулярная масса	1 ppm=x мг/л
187	0,00765	225	0,00920	263	0,01076
188	0,00769	226	0,00924	264	0,01080
189	0,00773	227	0,00928	265	0,01084
190	0,00777	228	0,00933	266	0,01088
191	0,00781	229	0,00937	267	0,01092
192	0,00785	230	0,00941	268	0,01096
193	0,00789	231	0,00945	269	0,01100
194	0,00793	232	0,00949	270	0,01104
195	0,00798	233	0,00953	271	0,01108
196	0,00802	234	0,00957	272	0,01112
197	0,00806	235	0,00961	273	0,01117
198	0,00810	236	0,00965	274	0,01121
199	0,00814	237	0,00969	275	0,01125
200	0,00818	238	0,00973	276	0,01129
201	0,00822	239	0,00978	277	0,01133
202	0,00826	240	0,00982	278	0,01137
203	0,00830	241	0,00986	279	0,01141
204	0,00834	242	0,00990	280	0,01145
205	0,00838	243	0,00994	281	0,01149
206	0,00843	244	0,00998	282	0,01153
207	0,00847	245	0,01002	283	0,01157
208	0,00851	246	0,01006	284	0,01162
209	0,00855	247	0,01010	285	0,01166
210	0,00859	248	0,01014	286	0,01170
211	0,00863	249	0,01018	287	0,01174
212	0,00867	250	0,01022	288	0,01178
213	0,00871	251	0,01027	289	0,01182
214	0,00875	252	0,01031	290	0,01186
215	0,00879	253	0,01035	291	0,01190
216	0,00883	254	0,01039	292	0,01194
217	0,00888	255	0,01043	293	0,01198
218	0,00892	256	0,01047	294	0,01202
219	0,00896	257	0,01051	295	0,01207
220	0,00900	258	0,01055	296	0,01211
221	0,00904	259	0,01059	297	0,01215
222	0,00908	260	0,01063	298	0,01219
223	0,00912	261	0,01067	299	0,01223
224	0,00916	262	0,01072	300	0,01227

5. Перечень веществ, контролируемых термохимическими и искровыми сигнализаторами

Контролируемое вещество	Типы сигнализаторов					
	СТХ-3	СТХ-6	ЩИТ-IV4	ЩИТ-2	ИВП-1.VI.1.	СВИП-1, ПСИ-1
Акриловометиловый эфир, метилакрилат	+	+	+	+	+	—
Акрилонитрил, нитрил акриловой кислоты	+	+	+	+	+	+

Контролируемое вещество	Типы сигнализаторов					
	СТХ-3	СТХ-6	ЩИТ-IV4	ЩИТ-2	ИВП-1.VI.1.	СВИП-1, ПСИ-1
Акролеин, акриловый альдегид	+	+	+	+	+	—
Аллиловый спирт	+	+	+	+	+	—
Аллилхлорид	—	—	—	—	—	+
Спирт, пентанол	+	+	+	+	—	+
Аммиак	—	—	—	—	—	+
Ацетальдегид, уксусный альдегид	+	+	+	+	+	—
Ацетилен*	+	+	+	+	+	+
Ацетон, диметилкетон*	+	+	+	+	+	+
Бензин А-66	+	+	+	+	+	—
Бензин А-72	+	+	+	+	+	—
Бензин Б-70*	+	+	+	+	+	—
Бензин Б-95/130	—	+	—	—	+	—
Бензин «Галоша»	+	+	+	+	+	+
Бензин экстракционный	—	+	+	+	—	—
Бензол*	+	+	+	+	+	+
Бутан	+	+	+	+	+	+
Бутилен	+	+	+	+	+	+
Бутилхлорид	—	—	—	—	—	+
Бутиловый спирт, бутанол	+	+	+	+	+	+
Винилиденхлорид	—	—	—	—	—	+
Винилхлорид	—	—	—	—	—	+
Водород технический*	+	+	+	+	+	+
Водяной газ	+	+	+	+	+	—
n-Гексан	+	+	+	+	+	—
Гептан	+	+	+	+	+	—
Дивинил, бутадиен-1,3	+	—	+	+	+	+
Диизопропиловый эфир	+	+	+	+	+	—
Диметилвинилкарбинол	+	+	—	+	—	—
Диметилдиоксан	+	+	+	+	+	—
Диоксан, диэтилендиоксан	+	+	+	+	+	—
Дихлорэтан	—	—	—	—	—	+
Диэтиламин	+	+	+	+	+	—
Диэтиловый эфир, этиловый эфир, серный эфир*	+	+	+	+	+	+
Изобутан	+	+	+	+	+	+
Изобутилен	+	+	+	+	+	+
Изобутиловый спирт, изобутанол	+	+	+	+	+	+
Изооктан	—	+	—	+	—	—
Изопентан	+	+	+	+	+	+
Изопрен	+	+	+	+	+	+
Изопропиловый спирт, изопропанол	+	+	+	+	+	+
Коксовый газ	+	+	+	+	+	—
Ксилол	+	+	+	+	—	+
Магнитный лак	+	+	+	+	—	—

Контролируемое вещество	Типы сигнализаторов					
	СТХ-3	СТХ-6	ЩИТ-IV4	ЩИТ-2	ИВП-1.VI.1.	СВИП-1, ПСИ-1
Метакриловая кислота	—	—	—	—	—	+
Метакриловометиловый эфир, метилметакрилат	+	+	+	+	+	—
Метан*	+	+	+	+	+	+
Метилаль, диметилацеталь	+	+	+	+	+	—
Метиламин	+	+	+	+	—	—
Метилизобутилкетон	+	+	+	+	—	—
Метилизопропиловый эфир	+	+	—	+	—	—
Метиловый спирт, метанол, карбинол, древесный спирт*	+	+	+	+	+	+
Метилфуран, сильван	+	+	+	+	—	—
Метилхлорид	—	—	—	—	—	+
Метилэтилкетон, этилметилкетон	+	+	+	+	+	+
Моновинилацетилен	—	—	—	—	—	+
Муравьинометиловый эфир, метилформиат	+	+	+	+	+	—
Муравьинопропиловый эфир, пропилформиат	+	+	+	+	+	—
Нефть «Богатовская»	—	+	+	+	—	—
Нефть «Вагайская»	+	+	+	+	—	—
Нефть «Мухановская Девон»	—	+	+	+	—	—
Нефть «Мухановская угленосная»	—	+	+	+	—	—
Нефть «Ромашкинская»	+	+	+	+	—	—
Нефть «Шаимская»	+	+	+	+	—	—
Параксилол	—	+	+	+	—	+
Пентан*	+	+	+	+	+	+
Пентиловый спирт, пентанол-1	+	+	+	+	—	+
Петролейный эфир	+	+	+	+	—	—
Пропан*	+	+	+	+	+	+
Пропилен*	+	+	+	+	+	+
Пропилена оксид	+	+	+	+	—	—
Пропиловый спирт*	+	+	+	+	+	—
Растворитель Р-4	—	+	+	+	—	—
Растворитель Р-5	+	—	+	+	—	—
Растворитель Р-40	+	—	+	—	—	—
Растворитель 646	+	+	+	+	—	—
Растворитель 647	—	—	—	+	—	—
Растворитель 648	+	+	+	+	—	—
Растворитель 649	—	—	—	+	—	—
Растворитель 650	—	—	—	+	—	—
Растворитель 651	—	—	—	+	—	—
Светильный газ	+	+	+	+	—	—
Сероводород	—	—	—	—	—	+
Скипидар	+	+	+	+		—
Сольвент каменноугольный	+	+	+	+	— +	—

Контролируемое вещество	Типы сигнализаторов					
	СТХ-3	СТХ-6	ЩИТ-IV4	ЩИТ-2	ИВП-1.VI.1.	СВИП-1, ПСИ-1
Сольвент нефтяной	+	+	+	+	+	—
Стирол	+	+	+	+	—	+
Тетрагидрофуран, оксид диэтилена	+	+	+	+	—	—
Тетрафторэтилен	—	—	—	—	—	+
Толуол, метилбензол нефтяной, каменноугольный	+	+	+	+	+	+
Топливо Т-1	+	+	+	+	+	—
Топливо ТС-1	+	+	+	+	+	—
Триметиламин	—	+	—	+	—	+
Триметилкарбонил, третичный бутиловый спирт	+	+	+	+	+	—
Триэтиламин	+	+	+	+	+	—
Уайт-спирит*	+	+	+	+	+	—
Углерода оксид, угарный газ	+	+	+	+	+	+
Уксусноамиловый эфир, амилацетат	—	—	—	—	—	+
Уксусная кислота, этановая кислота*	+	+	+	+	+	—
Уксуснобутиловый эфир, бутилацетат	+	+	+	+	—	+
Уксусновиниловый эфир, винилацетат	+	+	+	+	+	—
Уксуснометиловый эфир, метилацетат	+	+	+	+	+	—
Уксуснопропиловый эфир, пропилацетат	+	+	+	+	+	—
Уксусноэтиловый эфир, этилацетат*	+	+	+	+	+	—
Формальдегид	—	—	—	—	—	+
Фурфурол	+	+	+	+	+	—
Хлорбензол	—	—	—	—	—	+
Хлоропрен	—	—	—	—	—	+
Циклогексан	+	+	+	+	+	+
Циклогексанон	+	+	+	+	+	—
Циклопентадиен	—	—	—	—	—	+
Этан	+	+	+	+	+	+
Этилбензол	+	+	+	+	—	+
Этилен*	+	+	+	+	+	+
Этилена оксид	+	+	+	+	—	—
Этиловый спирт, этанол, винный спирт*	+	+	+	+	+	+
Этилхлорид	—	—	—	—	—	+
Этилцеллозольв	+	+	+	+	—	+

* Контролируются также сигнализатором СТХ-5А

6. Перечень веществ, контролируемых сигнализатором СТХ-7

Исполнение сигнализатора	Горючее вещество	Температура окружающей (контролируемой) среды для датчика, °С	Сигнальная доля НКПВ и предел допускаемой основной погрешности срабатывания, % от НКПВ	Диапазон сигнальных концентраций, % от НКПВ	Время выдачи сигнала «Концентрация», с
СТХ-7-1VXЛ4	Этанол	140—170	38,5±11,5	—	До 5
СТХ-7-2VXЛ4	Бензин «Галоша»	50—100	37,5±12,5	—	»
СТХ-7-3VXЛ4	Ксилол, разбавитель РЭ-4В, сольвент каменноугольный, толуол, уайт-спирит, этанол, этилцеллозольв, бензин «Галоша», диметилформамид	25—200	19,0±9,0 (по этанолу при 25°С) 36,0±14,0 (по уайт-спириту при 200°С)	10—50	»
СТХ-7-4VXЛ4	Диметилформамид	25—200	34±16	—	»

7. Перечень веществ, контролируемых сигнализатором СДК-3

Горючие газы, контролируемые с временем запаздывания 4 с

Ацетальдегид, уксусный альдегид, этаналь
н-Бутан
Бутилен-1
Бутилен-2, псевдобутилен
Винилхлорид
Изобутан, 2-метилпропан
Изобутилен, 2-метилпропен-1
Метан
Метилхлорид, хлорметил
Неопентан, 2,2-диметилпропан
Пропан
Пропилен, пропен
Триметиламин
Этан
Этилен, этен

Легковоспламеняющиеся жидкости, контролируемые с временем запаздывания 5 с

Акриловоэтиловый эфир, этилакрилат, этиловый эфир акриловой кислоты
Аллилхлорид, 3-хлорпропен-1
α-Амилен, пентен-1
Амилхлорид, 1-хлорпентан
Ацетон, диметилкетон, пропанон
Ацетонитрил, цианистый метил, цианометан, нитрил уксусной кислоты
Бензин «Галоша»
Бензол
Бутилацетат, уксуснобутиловый эфир, бутиловый эфир уксусной кислоты
Бутилхлорид

трет-Бутиловый спирт, 2-метилпропанол-2, триметилкарбинол
Бутилэтиловый эфир, этилбутиловый эфир
Винилбутиловый эфир, бутилвиниловый эфир
Винилэтиловый эфир
н-Гексан
Гексен-1
н-Гептан
Гептен-1
Диизопропил, 2,3-диметилбутан
2,3-Диметилпентан
Диоксан, диоксан-1,3, диоксан-1,4, диэтилен—диоксид
Дипропиловый эфир, пропиловый эфир, 1-пропоксипропан
1,1-Дихлорпропан
1,2-Дихлорпропан
1,2-Дихлорэтан, дихлорэтан
1,1-Дихлорэтилен, ацетилендихлорид, диоформ
1,1-Дихлорэтилен, несимметричный дихлорэтилен, винилиденхлорид
Диэтиламин
Диэтиловый эфир, этиловый эфир, серный эфир
Изогептан, 2-метилгексан
Изооктан, 2,2,4-триметилпентан, изобутилтриметилметан
Изопентан, 2-метилбутан
Изопропиламин, 2-аминопропан
Изопропиловый спирт, изопропанол, пропанол-2
Изопропилхлорид, хлористый изопропил, 2-хлорпропан
Маслянометиловый эфир, метилбутират, метиловый эфир масляной кислоты
Метилаль, диметоксиметан
Метилметакрилат, метакриловометиловый эфир, метиловый эфир метакриловой кислоты
2-Метилпентан, диметилпропилметан
α-Метилфуран, сильван
2-Метил-2-хлорбутан, *трет*-амилхлорид
Метилэтилкетон, этилметилкетон, бутанон-2
Муравьиноизобутиловый эфир, изобутилформиат, изобутиловый эфир муравьиной кислоты
Муравьиноизопропиловый эфир, изопропилформиат, изопропиловый эфир муравьиной кислоты
Муравьинопропиловый эфир, пропилформиат, пропиловый эфир муравьиной кислоты
Неогексан, 2,2-диметилбутан
н-Пентан
Пропионововиниловый эфир, винилпропионат, виниловый эфир пропионовой кислоты
Пропионовометиловый эфир, метилпропионат, метиловый эфир пропионовой кислоты
Пропилхлорид, 1-хлорпропан
Тетрагидрофуран
Толуол, метилбензол, фенилметан
Триэтиламин
Уксуснопропениловый эфир, изопропенилацетат, 1-метилвинилацетат, изопропениловый эфир уксусной кислоты
Уксусноизопропиловый эфир, изопропилацетат, изопропиловый эфир уксусной кислоты
1-Хлорпропен-1
2-Хлорпропен-1, β-хлорпропилен, изопропенил хлористый
Циклогексан
Этилацетат, уксусноэтиловый эфир, этиловый эфир уксусной кислоты
Этиловый спирт, винный спирт, этанол

Этилхлорид, хлорэтан
Метиловый спирт, метанол, карбинол, древесный спирт

Легковоспламеняющиеся жидкости, контролируемые с временем запаздывания 20 с

Акриловая кислота, пропановая кислота, этиленкарбоновая кислота
Аллиловый спирт, пропен-2-ол-1
н-Амиловый спирт, пентанол-1, бутилкарбинол
Ацетилацетон, пентадион-2,4
Бензин авиа Б-70
Бензин авиа Б-91/115
Бензин авиа Б-100/130
Бензин авиа Б-95/130
Бензин автомобильный АИ-93
Бензин автомобильный А-76
н-Бутиловый спирт, бутанол-1, пропилкарбинол
Гексилхлорид, 1-хлоргексан
N, N-Диметилэтаноламин, диметиламиноэтанол
1,3-Дихлорбутен-2, дихлорбутен, 2,4-дихлорбутен-2
1,3-Дихлорпропан
Диэтилкетон, пентанон-3, *симм*-диметилацетон
Изоамиловый спирт, 3-метилбутанол-1, изобутилкарбинол
втор-Изоамиловый спирт, 3-метилбутанол-1, изобутилкарбинол
Изобутиловый спирт
Изовалериановоэтиловый эфир, этилизовалериат, этиловый эфир изовалериановой кислоты
Изопропилбензол, кумол
Ксилол (смесь изомеров), *о*-ксилол, *м*-ксилол, *п*-ксилол
Масляновиниловый эфир, винилбутират, виниловый эфир масляной кислоты
Масляноэтиловый эфир, этилбутират, этиловый эфир масляной кислоты
Метилизобутилкетон, 4-метилпентанон-2
1-Метилпиррол, N-метилпиррол
Метилпропилкетон, пентанон-2
Морфолин, тетрагидро-1,4-оксазин
Муравьиноамиловый эфир, амилформиат
Муравьинобутиловый эфир, изоамилформиат, изоамиловый эфир муравьиной кислоты
Муравьинобутиловый эфир, бутилформиат, бутиловый эфир муравьиной кислоты
н-Октан
Октен-1
Пиперидин
Пиридин
н-Пропилбензол
н-Пропиловый спирт, пропанол-1, этилкарбинол
Пропионовоамиловый эфир, амилпропионат, амиловый эфир пропионовой кислоты
Пропионовобутиловый эфир, бутилпропионат, бутиловый эфир пропионовой кислоты
Пропионовопропиловый эфир, пропилпропионат, пропиловый эфир пропионовой кислоты
Стирол
Уксусная кислота
Уксусноамиловый эфир, амилацетат, амиловый эфир уксусной кислоты
Уксусноизоамиловый эфир, изоамилацетат, изоамиловый эфир уксусной кислоты
Уксусный ангидрид
Хлорбензол, монохлорбензол
Циклогексанон
Циклогексиламин, аминоциклогексан
Эпихлоргидрин
Этилбензол

Горючие вещества с температурой вспышки выше 50°С, время запаздывания по которым не нормируется, так как при температуре 20±5°С максимальная концентрация этих веществ значительно ниже сигнализируемых значений

Бензилхлорид
Метакриловая кислота
Метакриловобутиловый эфир

8. Методика определения количества и мест установки первичных преобразователей информации (датчиков) о составе воздушной среды помещений в системах взрывопредупреждения*

1. Общие положения

1.1. Методика разработана в развитие ГОСТ 12.1.010—76 СТ СЭВ 3517—81, СНиП 11—33—75, ВСН—64—86 и регламентирует расчет количества и месторасположения первичных преобразователей информации (датчиков) стационарных автоматических систем взрывопредупреждения для помещений с производствами категорий *А*, *Б* и *Е*.

1.2. Методика носит рекомендательный характер для вновь проектируемых и реконструируемых химических предприятий.

1.3. По настоящей методике рассчитывают пространственную плотность размещения первичных преобразователей информации (датчиков) о довзрывоопасных концентрациях горючих газов, паров и их смесей в воздухе помещения.

2. Расчет показателей, определяющих эффективность систем взрывопредупреждения

2.1. Для контроля состава воздушной среды с целью предотвращения образования взрывоопасных смесей горючих газов и паров и обеспечения в воздухе производственных помещений содержания взрывоопасных смесей, не превышающего нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) с учетом коэффициента безопасности, следует применять системы взрывопредупреждения, сблокированные с технологической и аварийной вентиляцией.

2.2. Технологическая вентиляция помещений должна соответствовать требованиям строительных норм и правил Госстроя СССР по размещенному в них производству.

2.2.1. Количество воздуха, которое необходимо подавать в помещения для обеспечения требуемых параметров воздушной среды в рабочей или обслуживаемой зоне помещений, следует определять расчетом на основании СНиП 11—33—75.

2.2.2. Количество воздуха, необходимое для предотвращения образования взрывоопасной концентрации веществ в воздухе рабочих помещений, следует определять при параметрах наружного воздуха *А* или *Б*, принятых в расчете системы, а установленные метеорологические условия в помещениях следует обеспечивать в пределах этих параметров.

2.2.3. При отсутствии данных о количестве вредных веществ, выделяющихся в воздух помещений, допускается определять количество вентиляционного воздуха по кратности воздухообмена, установленной ведомственными нормативными документами.

2.2.4. Производительность аварийной вентиляции следует предусматривать в объеме, чтобы она совместно с технологической вентиляцией обеспечивала в помещении не менее восьми воздухообменов в 1 ч по полному внутреннему объему помещения. При этом в помещениях насосных и компрессорных станций с производствами категорий *А*, *Б* и *Е* аварийная вентиляция должна обеспечивать не менее восьми воздухообменов в 1 ч в дополнение к воздухообмену, создаваемому технологической вентиляцией.

---

* Методику разработали Дзюндзюк Б.В., Скирта Л.Г., Прохоров Н.С., Дюфур Г.А., Жаринов К.А., Буковский М.И.

2.3. Производительность технологической вентиляции $q_в$ ($м^3/с$) определяют по формуле:

$$q_в = K_р K_п Q_с / 3600, \qquad (2.1)$$

где $K_р$ — кратность воздухообмена, 1/ч; $K_п$ — коэффициент пропорциональности; $Q_с$ — свободный объем помещения.

Согласно ВНТП 13—84, под свободным объемом производственного помещения понимают объем, не занятый строительными конструкциями, технологическими аппаратами и оборудованием. Если свободный объем помещения установить невозможно, то его принимают равным 80% геометрического объема ($Q_г$) помещения. Коэффициент пропорциональности $K_п$ определяет соотношение между полным внутренним (геометрическим) и свободным объемом помещения, при $Q_с = 80\%\ Q_г$ $K_п = 1{,}25$.

2.4. Инерционность системы взрывопредупреждения при формировании сигнала на включение в работу аварийной вентиляции определяют по формуле:

$$\tau_0 = \tau_{тп} + \tau_и, \qquad (2.2)$$

где τ_0 — инерционность системы взрывопредупреждения, с; $\tau_{тп}$ — время транспортировки анализируемой пробы до ближайшего датчика, с; $\tau_и$ — инерционность датчика системы взрывопредупреждения, с.

Величину $\tau_{тп}$ определяют по формуле:

$$\tau_{тп} = B/(2v), \qquad (2.3)$$

где B — ширина помещения, м; v — скорость движения воздуха в помещении при конвективном поступлении пробы к датчику, согласно ГОСТ 12.1.005—76 ССБТ, принимают равной 0,2 м/с.

При принудительной прокачке пробы $\tau_{тп}$ определяют временем ее транспортировки от места забора к датчику.

2.5. Минимальную интенсивность утечки газа $q_{г\,мин}$ ($м^3/с$), при которой в 0,05 свободного объема помещения установится концентрация газа на уровне $C_{НКПВ}$ с учетом коэффициента безопасности $K_{бэ}$, определяют по формуле:

$$q_{г\,мин} = 0{,}05 K_{бэ} C_{НКПВ} q_в / [K_п (1 - C_{НКПВ})], \qquad (2.4)$$

где $C_{НКПВ}$ — нижний концентрационный предел воспламенения, принимается по ГОСТ 12.1.017—80; $K_{бэ}$ — коэффициент безопасности к нижнему концентрационному пределу воспламенения, принимается по ГОСТ 12.1.010—76 при степени надежности невоспламеняемости смеси, равной 0,999 (см. приложение 8).

2.6. Максимальную интенсивность утечки газа $q_{г\,макс}$ ($м^3/с$), при которой за время τ_0 в контролируемом объеме появится концентрация на уровне $C_{НКПВ}$, определяют по формуле:

$$q_{г\,макс} = q_{г\,мин} \cdot 3600(1 - k)/\{K_р [\tau_{тп}(1 - k) + \tau_и]\} + 1, \qquad (2.5)$$

где k — коэффициент, определяющий пороговое значение концентрации, при достижении которого автоматически включается система аварийной вентиляции.

Согласно СНиП 11—33—75* п. 6.15, коэффициент $k = 0{,}2$ от $C_{НКПВ}$, принимаемого за 1.

Если вместо $q_{г\,макс}$ принят объем взрывоопасных веществ, поступающих в помещение в единицу времени из аппаратов, трубопроводов или в результате испарения, рассчитанный технологами в соответствии с методическими указаниями по определению категории взрывопожарной опасности производств предприятий химической промышленности (ВНТП 13—84), необходим расчет допустимого времени транспортировки пробы до ближайшего датчика по формуле:

$$\tau_{тп} = \{q_{г\,мин} \cdot 3600/[K_р (q_{г\,техн} - q_{г\,мин})]\}\ [\tau_и/(1 - k)], \qquad (2.6)$$

где $q_{г\,техн}$ — объем взрывоопасных веществ, поступающих в помещение в единицу времени из аппаратов, трубопроводов или в результате испарения, рассчитанный технологами, $м^3/с$.

При этом должно выполняться условие (2.3). Если это условие не выполняется, система взрывопредупреждения будет находиться в состоянии неустойчивой работы. Ввести систему в состояние устойчивости можно, уменьшив $q_{г\,техн}$ или $\tau_и$.

2.7. Концентрацию горючих газов или паров в воздухе помещения в переходном режиме проветривания объекта контроля $C(\tau_0)$ определяют по формуле:

$$C(\tau_0)=K_п q_{г\,макс}\tau_0/[K_п Q_с+(K_п q_{г\,макс}+q_в)\tau_0]. \quad (2.7)$$

2.8. Коэффициент $K_с$, характеризующий неравномерность распределения газов по объему помещения при диффузионных процессах их перемещения, определяется по следующим формулам.

2.8.1. Для неоднородных смесей с молярной массой газов и паров меньшей молярной массы воздуха

$$K_с=2D_0(M_в M_г)^{1/2}/[D_с(M_в+M_г)]. \quad (2.8)$$

2.8.2. Для неоднородных смесей с молярной массой газов и паров большей молярной массы воздуха

$$K_с=D_с(M_в+M_г)/[2D_0(M_в M_г)^{1/2}], \quad (2.9)$$

где D_0 — коэффициент диффузии вещества в воздух при давлении $1{,}01\cdot10^5$ Па и температуре 273,15 К, м^2/с (см. Приложение 8); $D_с$ — коэффициент самодиффузии воздуха при давлении $1{,}01\cdot10^5$ Па и температуре 273,15 К, $D_с=178\cdot10^{-7}$ м^2/с; $M_в$ — молярная масса воздуха, г/моль; $M_г$ — молярная масса горючего газа или пара, г/моль.

Значения $K_с$ приведены в Приложении 8.

3. Определение количества и мест установки первичных преобразователей информации (датчиков) систем взрывопредупреждения в производственных помещениях

3.1. Площадь помещения ($S_к$), контролируемую одним первичным преобразователем информации системы взрывопредупреждения, расположенным в зоне вероятного источника утечки горючих газов и паров, определяют по формуле:

$$S_к\leqslant 0{,}05K_п Q_г K_с C_{НКПВ}[1-C(\tau_0)]/[0{,}2\ ПДВК\ H_п(1-C_{НКПВ})], \quad (3.1)$$

где ПДВК — предельно допустимая взрывобезопасная (невоспламеняемая) концентрация газов и паров, определена по ГОСТ 12.1.010—76 (см. таблицу Приложения 8) при степени надежности невоспламеняемости смеси, равной 0,999; H — высота помещения, м; n — число равновеликих объемов

$$n=K_п Q_с/Q_п \quad (3.2)$$

($Q_п$ — объем помещения, в основании которого квадрат площади при $L_п=B$),

$$L_п=L/n \quad (3.3)$$

(L — длина помещения, м),

3.2. Число (N) первичных преобразователей информации (датчиков) систем взрывопредупреждения для всего объема помещения

$$N=S/S_к, \quad (3.4)$$

где S — площадь помещения, м^2,

$$S=BL. \quad (3.5)$$

Расстояние ($L_д$) между первичными преобразователями информации (датчиками) находят по формуле:

$$L_д=(S_к\pi)^{1/2}. \quad (3.6)$$

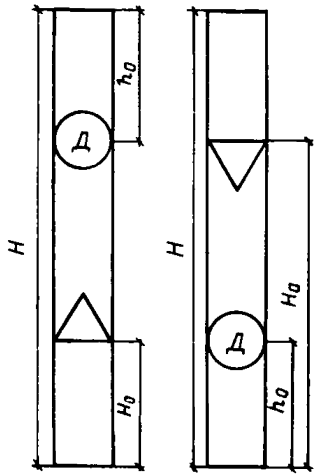


Рис. 7.14 Расположение первичных преобразователей информации (датчиков) по высоте помещения:

а — молярная масса горючего вещества $M_г$ меньше молярной массы воздуха $M_в$; *б* — молярная масса горючего вещества $M_г$ больше молярной массы воздуха $M_в$

3.3. При наличии в помещениях приямков, углублений или траншей, куда возможно затекание веществ, образующих с воздухом взрывоопасную смесь, следует дополнительно устанавливать первичные преобразователи информации (датчики) систем взрывопредупреждения, включая их в общую схему управления и сигнализации. Оптимальное число датчиков системы взрывопредупреждения для многоярусного объекта контроля определяют как произведение числа ярусов на число датчиков в одном ярусе.

3.4. Первичные преобразователи информации (датчики) систем взрывопредупреждения следует размещать по высоте помещения, исходя из соотношения молярных масс воздуха и горючих газов и паров с учетом поправки на температуру (см. Приложение 8).

3.4.1. Для горючих газов и паров, молярная масса которых меньше молярной массы воздуха, высоту подвески первичного преобразователя информации (датчика) системы взрывопредупреждения от перекрытия помещения следует определять по формуле:

$$h_0=(H-H_0)M_г T_в/(M_в T_г), \tag{3.7}$$

где H_0 — высота расположения вероятного источника утечки горючего газа или пара, м; $M_г$ — молярная масса горючего газа или пара, г/моль; $M_в$ — молярная масса воздуха, г/моль; $T_г$ — температура газа или пара, К; $T_в$ — температура воздуха в помещении, К.

3.4.2. Для горючих газов и паров, молярная масса которых больше молярной массы воздуха, высоту подвески первичных преобразователей информации систем взрывопредупреждения от пола помещения следует определять по формуле:

$$h_0=H_0 M_в T_г/(M_г T_в). \tag{3.8}$$

При нескольких разновысоких источниках утечки принимают среднеарифметическое значение суммы их высот.

3.5. Молярная масса воздуха $M_в$=28,96 г/моль. Молярную массу индивидуальных веществ, смесей и технических продуктов принимают в соответствии с ГОСТ 12.1.004—76 (см. Приложение 8).

3.6. Молярную массу ($M_{см}$) бинарных смесей газов следует определять по формуле:

$$M_{см}=M_1 M_2/[M_2+(M_1-M_2)C_2], \tag{3.9}$$

где M_1 — молярная масса более легкого газа, г/моль; M_2 — молярная масса более тяжелого газа, г/моль; C_2 — концентрация более тяжелого газа.

При наличии многокомпонентных смесей веществ высоту расположения первичных преобразователей информации следует рассчитывать по превалирующему компоненту в смеси, когда компоненты смеси близки по своим показателям пожаро- и взрывоопасности. В противном случае высоту расположения первичных преобразователей информации необходимо рассчитывать по компоненту смеси с наименьшим значением $C_{НКПВ}$.

Значения показателей пожарной опасности индивидуальных веществ, смесей и технических продуктов

Вещество	Молярная масса, M_r	$C_{НКПВ} \cdot 10^3$	$K_{б9}$	ПДВК $\cdot 10^4$	K_c	D_0, м²/с $\cdot 10^7$
н-Амилацетат	130,196	10,8	1,35	8,00	4,44	52
Амилен	70,134	14,9	1,48	10,07	2,84	69
н-Амиловый спирт	88,149	14,8	2,00	7,4	3,12	66,1
Аммиак	17,03	170,0	1,38	123,2	1,074	198
Анилин	93,128	13,2	1,37	9,64	3,36	62,2
Ацетальдегид	44,053	41,2	1,26	32,70	1,65	110,0
Ацетилен	26,038	25,0	2,00	12,50	1,01	180,0
Ацетон	58,08	29,1	1,50	19,40	1,73	109,0
Бензол	78,113	14,3	1,37	10,44	2,59	77,5
Бутадиен-1,3	54,091	20,2	1,29	15,66	2,32	80,6
н-Бутан	58,123	17,99	1,24	14,51	3,12	60,5
Бутен-1	56,107	18,1	1,39	13,02	2,34	80,1
транс-Бутен-2	56,107	18,50	1,31	10,36	2,34	80,1
н-Бутилацетат	116,16	14,30	2,00	7,15	3,88	57,4
н-Бутиловый спирт	74,122	18,10	2,00	9,05	2,91	68,1
Водород	2,016	40,90	1,24	33,00	1,83	660,0
Винилхлорид	62,499	40,00	1,36	29,41	1,84	104,0
н-Гексадекан	226,445	4,73	1,56	3,03	8,09	34,7
н-Гексан	86,177	12,42	1,24	10,00	3,10	66,3
н-Гексиловый спирт	102,176	12,30	1,37	8,98	3,65	58,8
н-Гептан	100,203	10,74	1,24	8,66	3,50	60,9
Гидразин	32,045	47,00	2,00	23,50	1,07	167,0
Глицерин	92,094	30,90	2,00	15,45	2,61	80,0
н-Декан	142,284	7,60	1,24	6,13	4,73	50,2
Дивиниловый эфир	70,091	20,00	1,66	12,05	2,56	76,5
Диметиловый эфир	46,069	34,90	2,00	17,45	1,69	108,0
Диметилформамид	73,094	23,50	1,30	18,08	2,20	89,8
Диоксан-1,4	88,106	21,40	1,72	12,44	2,72	75,8
Дифтордихлорметан	120,914	—	—	—	2,80	80,6
1,2-Дихлорэтан	98,96	46,00	1,87	24,60	2,52	84,5
Диэтиламин	73,138	17,70	1,81	9,78	3,00	75,6
Диэтиловый эфир	74,122	19,00	1,30	14,61	2,56	77,2
н-Додекан	170,337	6,34	1,36	6,10	4,66	39,9
Изобутан	58,123	18,10	1,21	14,96	2,31	81,9
Изобутилен	56,11	17,80	1,31	13,58	2,35	80,1
Изобутиловый спирт	74,122	18,10	2,00	9,05	2,62	75,6
Изопентан	72,15	13,60	1,32	10,30	2,81	70,0
Изопропилбензол	120,194	9,30	2,00	4,65	3,66	61,5

Продолжение табл.

Вещество	Молярная масса, M_r	$C_{НКПВ} \cdot 10^4$	$K_{бэ}$	ПДВК $\cdot 10^4$	K_c	D_0, м²/с $\cdot 10^7$
Изопропиловый спирт	60,096	22,30	1,76	12,67	2,29	83,1
м-Ксилол	106,167	10,00	2,00	5,00	3,23	67,1
о-Ксилол	106,167	10,00	2,00	5,00	3,23	67,1
п-Ксилол	106,167	10,00	2,00	5,00	3,23	67,1
Метан	16,0426	52,80	1,26	41,90	1,06	196,0
Метиловый спирт	32,042	67,00	1,40	47,86	1,38	129,0
Метилпропилкетон	86,133	14,90	1,52	9,80	3,10	66,4
Нафталин	128,173	9,06	1,27	7,13	3,69	62,2
н-Нонан	128,257	8,43	1,24	6,80	4,60	49,9
Оксид углерода	28,010	125,00	1,90	65,679	0,84	149,0
Оксид этилена	44,053	36,60	1,78	20,56	1,65	110,0
н-Октан	114,230	9,45	1,24	7,63	4,40	50,3
н-Пентадекан	212,418	5,05	1,50	3,37	7,65	35,8
н-Пентан	72,15	14,71	1,24	11,86	2,70	72,9
γ-Пиколин	93,128	14,30	1,25	11,44	2,77	75,4
Пиридин	79,101	18,50	1,55	11,96	2,43	82,8
Пропан	44,096	23,10	1,24	18,63	1,86	97,7
Пропилен	42,08	23,00	1,32	17,42	1,88	96,2
н-Пропиловый спирт	60,096	23,40	1,58	14,81	2,24	85,0
Сероводород	34,076	40,00	1,45	27,59	1,27	141,0
Сероуглерод	76,131	13,30	1,56	8,53	2,24	89,0
Стирол	104,151	10,60	1,32	8,03	3,20	67,4
Тетрагидрофуран	72,107	17,80	1,94	9,17	3,35	58,8
н-Тетрадекан	198,391	5,42	1,45	3,74	7,21	37,0
Толуол	92,14	12,50	1,40	8,93	2,77	75,3
н-Тридекан	184,364	5,85	1,40	4,18	6,77	38,4
2, 2, 4-Триметилпентан	114,23	10,00	1,31	7,63	5,19	42,7
Уксусная кислота	111,097	33,30	1,31	25,42	2,05	107,0
н-Ундекан	156,311	6,92	1,32	5,24	5,88	41,7
Формальдегид	30,026	70,00	1,30	54,62	1,22	146,0
Фталевый ангидрид	148,118	13,20	1,31	10,08	3,91	61,6
Хлорбензол	112,558	14,00	1,53	9,15	3,51	62,8
Хлорэтан	64,514	39,20	1,38	28,41	1,96	98,1
Циклогексан	84,161	13,10	1,75	7,49	3,15	64,8
Этан	30,069	30,70	1,27	24,17	1,47	121,0
Этилацетат	88,106	22,80	1,44	15,83	2,77	73,3
Этилбензол	106,167	10,30	1,58	6,52	3,23	67,1
Этилен	28,054	31,10	1,20	25,92	0,612	109,0
Этиленгликоль	62,068	42,90	2,00	21,45	1,93	99,0
Этиловый спирт	46,069	36,10	2,00	18,05	1,66	110,0
Этилцеллозольв	90,122	20,00	2,00	10,00	2,88	72,1
Бензин А-72 (зимний)	97,2	10,80	2,00	5,40	3,50	60,5
Бензин АИ-93 (летний)	98,2	10,60	2,00	5,30	3,45	61,5
Бензин авиационный Б-70	102,2	9,20	2,00	4,60	3,75	57,3
Дизельное топливо «З»	172,3	6,10	2,00	3,05	5,40	47,0

Продолжение табл.

Вещество	Молярная масса, M_r	$C_{НКПВ} \cdot 10^4$	$K_{без}$	ПДВК $\cdot 10^3$	K_c	D_0, м²/с $\cdot 10^7$
Дизельное топливо «Л»	203,6	5,20	2,00	2,60	5,60	48,1
Керосин осветительный:						
КО-20	191,7	5,50	2,00	2,75	5,75	45,8
КО-22	153,1	6,40	2,00	3,20	4,92	49,5
КО-25	154,7	6,60	2,00	3,30	5,73	42,6
Ксилол (смесь изомеров)	106,0	10,00	2,00	5,00	3,23	67,2
Уайт-спирит	147,3	7,00	2,00	3,50	4,83	49,7
Масло трансформаторное	303,9	2,91	2,00	1,45	9,81	31,2
Масло АМТ-300	312,9	3,50	2,00	1,75	9,54	33,5
Масло АМТ-300Т	260,3	4,30	2,00	2,15	7,46	39,7
Растворитель РМЛ ТУКУ 467256	55,2	28,50	2,00	14,25	1,93	97,0
Растворитель РМЛ-218	81,5	17,20	2,00	8,60	2,61	77,6
Растворитель РМЛ-215	95,0	12,50	2,00	6,25	2,99	70,4
Растворитель Р-4 (*н*-бутилацетат 12, толуол 62, ацетон 26)	81,7	16,00	2,00	8,00	2,62	77,4
Растворитель Р-4 (ксилол 15; толуол 70, ацетон 15)	86,3	13,80	2,00	6,90	2,71	75,6
Растворитель Р-5	86,8	15,70	2,00	7,85	2,83	72,5
Растворитель Р-12	99,6	12,60	2,00	6,30	3,06	69,7

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 12.1.005—88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
2. Методические указания. Контроль содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М.: Минздрав СССР, 1985. 17 с.
3. *Заугольников С.Д., Коганов М.М. и др.*//Гигиена труда и профзаболевания. 1975. № 2. С. 27.
4. *Атласов А.Г.*//Гиг. и сан. 1966. № 12. С. 74.
5. *Муравьева С.И., Бабина М.Д. и др.* Санитарно-химический контроль воздуха промышленных предприятий. М.: Медицина, 1982. 345 с.
6. *Рамм В.М.* Абсорбция газов. М.: Химия, 1976. С. 30—31.
7. *Brocktana H.*//Discuss Faraday Soc. 1949. V. 7. P. 58.
8. *Stewart A.*//Discuss. Faraday Soc. 1949. V. 7. P. 65.
9. *Holub L.*//Chem. Listy. 1965. V. 59. P. 1175.
10. Методические указания по определению вредных веществ в воздухе. М.: ЦРИА «Морфлот», 1981. 64 с.
11. *Другов Ю.С. и др.*//ЖАХ. 1980. Т. 35. Вып. 7. С. 1319.
12. *Дубинин М.М.*//Ж. Успехи химии. 1955. Т. 24. Вып. 3. С. 15—17.
13. *Муравьева С.И., Казнина Н.И., Прохорова Е.К.* Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1988. 319 с.
14. *Лейте В.* Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте. Л.: Химия, 1980. 330 с.

15. *Серпионова Е.Н.* Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высшая школа, 1969.
16. *Сакодынский К.И., Панина Л.И.*//ЖАХ. 1972. Вып. 27. С. 1024.
17. *Dave S.R.*//J. Chromatography Sci. 1969. V. 7. P. 389.
18. *Seidl J.*//Chem. Prum. 1975. V. 25. P. 416.
19. *Sakodynskij K.I., Moseva L.*//J. Chromatography. 1968. V. 1. P. 483.
20. *Lado F.M., Fabecic J.*//J. Chromatography. 1970. V. 51. P. 37.
21. *Ives N.T.*//J. Assoc. of Analyt. Chem. 1975. V. 58. P. 457.
22. *Fraust C.L., Herman R.E.*//Amer. Ind. Assoc. J. 1969. V. 30. P. 494.
23. *Feldstein M., Belestreiri S., Levaggi D.A.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1967. V. 28. P. 381.
24. *Larkin R.L., Crable J.V., Cartlett L.R., Seymour M.J.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1977. V. 38. P. 543.
25. *Reid H.F., Halpin N.R.*//Amer. Ind. Assoc. J. 1968. V. 29. P. 390.
26. *Pellizzari E.D., Carpenter B.H., Bunck J.E., Sawicki E.*//Environ. Sci. Technol. 1975. V. 9. P. 556.
27. *Dravnieks A., Krotoszynski B.K., Whifield J., O'Donnel F., Burgwald T.*// Environ. Sci. Technol. 1971. V. 5. P. 1220.
28. Методические рекомендации. Методы определения вредных веществ в воздухе, основанные на применении пленочных сорбентов. Л.: МЗ РСФСР, 1980. 43 с.
29. *Борисов Н.Б. и др.*//Гиг. и сан. 1977. № 9. С. 64—66.
30. *Борисов Н.Б. и др.*//Гиг. и сан. 1977. № 3. С. 54—56.
31. *Муравьева С.И., Соловьева Т.В. и др.*//Гигиена труда и профзаболевания. 1979. № 8. С. 52—54.
32. *Муравьева С.И., Борисов Н.Н. и др.*//Гигиена труда и профзаболевания. 1981. № 2. С. 51.
33. Синпер. Мембранные ультрафильтры. Проспект. Фирма «Хеманол».
34. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. Л.: Госкомгидрометеоиздат, 1979. 3447 с.
35. *Клименко А.П.* Приборы для измерения концентрации пыли. Киев: Техника, 1979. 181 с.
36. Охрана труда. Экспресс-информация ВЦНИИОТ ВЦСПС. Сер. Зарубежный опыт. 1981. Вып. 1. М.С.9; 1980. Вып. 12. М.С. 19.
37. Охрана труда. Экспресс-информация. ВЦНИИОТ ВЦСПС. Сер. Зарубежный опыт. 1981. Вып. 1. М.С. 12—13.
38. *Lautenberger W.L.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1982. V. 31. P. 734—747.
39. *Herman G.*//Chemische Technik. 1965. Bd. 17. S. 97.
40. Приборы и средства автоматизации и системы управления ТС-4/1. Аналитические приборы для научных исследований. Вып. 1. Современные средства отбора проб атмосферного воздуха для контроля загрязнений. М., 1981.
41. Проспект. Фирма «Рикен Кейки», Япония. Измерительные приборы. 1987.
42. *Palmes E.D.* Personal sampler for nitrogen dioxside.//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1976. V. 37. P. 550—577.
43. *Lautenberger N.J.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1980. V. 41. P. 737—747.
44. *Gassinelli M.E.*//NIOSH Technical Report. Cincinnati: Ohio, 1983.
45. *Lugg Q.A.*//Anal. Chem. 1968. V. 40. P. 1072—1077.
46. *Brown R.H.*//Present State of art of passive sampling Occupational Hygiene Conference Great Molvern., 1981. P. 2—5.
47. *Hull R.D.*//Testing protocol and evaluation criteria for Passive samplers. NIOSH, Ohio, 1982.
48. *West R.W.*//Amer. Ind. Assoc. J. 1978. V. 39. P. 645—650.
49. *Sowa B.*//Bezpecna praca. 1982. V. 5. P. 225—227.
50. *Evans P.R.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1981. V. 42. P. 471—474.
51. *Young M.S.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1981. V. 43. P. 890—895.
52. *Dwight W.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1984. V. 45. P. 306—310.
53. *Mazur J.E.*//Amer. Ind. Hyg. Soc. J. 1980. V. 41. P. 317—321.
54. *Einfeld W.*//Amer. Ind. Hyg. Soc. J. 1983. V. 44. P. 29—35.

55. *Baker B.B.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1982. V. 43. P. 98—102.
56. *Kring E.V.* Pro-Tek organic vapor air monitoring badges. Special Technical Publication 786. Philadelphia, 1982.
57. Schadstoffdosimetrie. Sammlung von Beitragen Arbeitsmedizinische Praxis. Berlin, 1983.
58. *Campell J.E.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1980. V. 41. P. 180—184.
59. Materialy reklamowe firmy vapor Gard-MSA. Pittsburg: USA, 1981.
60. *Sefton M.V.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1982. V. 43. P. 820—824.
61. *Pazzoli L.*//J. Ital. Med. Lav. 1981. V. 3. P. 163—165.
62. *Brown R.H.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1981. V. 42. P. 865—869.
63. *Benson G.B.*//Ann. occup. Hyg. 1981. V. 24. P. 367—373.
64. *Benson G.B.*//Ann. occup. Hyg. 1981. V. 24. P. 55—75.
65. *Hardy J.K.*//J. Environ. Sci. Health. 1981. V. 2. P. 201—214.
66. *Schaffernicht H.*//Z. pes. Hyg. 1981. V. 27. P. 278—282.
67. *Lanqhorst M.*//Amer. Ind. Assoc. J. 1982. V. 43. P. 347—361.
68. *Pinches M.A.*//Annals of Occup. Hyg. 1980. V. 4. P. 335, 352.
69. *Matherne R.M.*//Amer. Ind. Assoc. J. 1981. V. 42. P. 681—684.
70. *Schaffernicht H.*//Z. pes. Hyg. 1982. V. 28. P. 303—306.
71. *Graedel T.E.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1979. V. 40. P. 947—954.
72. *Sefton M.V.*//Anal. Chem. 1981. V. 53. P. 458—461.
73. Pro-Tek Colorimetric Air Monitoring Badge//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1980. V. 41. P. 29.
74. *Kring E.V.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1982. V. 43. P. 786—795.
75. *Palmes E.D.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1973. V. 34. P. 78—81.
76. *Nelms L.H.*//Anal. Chem. 1977. V. 49. P. 994—998.
77. Materialy reklamove firmy Daco Producta Inc. 1983.
78. *Woebkenberg M.L.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1982. V. 43. P. 553—561.
79. *Palmes E.D.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1979. V. 40. P. 588—591.
80. *Wheeler R.W.*//Environment International. 1981. V. 5. P. 485—488.
81. *Kring E.V.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1981. V. 42. P. 373—381.
82. *Rose V.E.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1982. V. 43. P. 605—621.
83. *Jonas L.C.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1981. V. 42. P. 104—111.
84. *Cambell D.*//Br. J. Anaesth. 1980. V. 52. P. 885—892.
85. Organic Compound Samling Guide for G-AA/G-BB Badges. Wilmington, 1983. P. 1—3.
86. *Ferber B.J.*//Amer. Ind. Assoc. Hyg. J. 1976. V. 37. P. 32—34.
87. *Benedict A.F.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1983. V. 44. P. 66—70.
88. *Reiszner K.D.*//Environ. Sci. Technol. 1973. V. 7. P. 526—532.
89. Тезисы докладов НТК «Современные методы и средства автоматического контроля воздуха и перспективы их развития». Киев, 22—24 сент., 1987.
90. *Муравьева С.И., Макеева Л.Г. и др.* НИИТЭХИМ. Серия: Охрана окружающей среды и очистка промышленных выбросов. 1987. № 4. С. 8—112.
91. *Ryan R.L.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1982. V. 43. P. 640—644.
92. *Hickey J.L.S.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1981. V. 42. P. 264—267.
93. *Rodriguez S.T.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1982. V. 43. P. 569—574.
94. *Silverstein L.G.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1977. V. 38. P. 412—413.
95. *Gonzàlez L.A.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1983. V. 44. P. 514—520.
96. *Seifert B.*//Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1983. N 13. P. 237—253.
97. Materialy reklamowe firmy Daco Producta Inc., 1983.
98. *Sefton M.V.*//Analyt. Chem. 1981. V. 53. P. 458—461.
99. *McCammon Ch.J.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1980. V. 41. P. 528—531.
100. *McCammon Ch.J.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1977. V. 38. P. 378—386.
101. *Gassinell M.E., Hull R.D., Cuendet R.A.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1985. V. 46. P. 599—608.
102. *Муравьева С.И., Горячев Н.С. и др.* Методы определения химических веществ в воздухе рабочей зоны: Сб. СЭВ. 1986. С. 13—14.
103. *Mazur J.F.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1978. V. 39. P. 749—753.
104. *Hardy J.K.*//Environ. Sci. Technol. 1979. V. 13. P. 1090—1093.

105. *Lindenboom R.H.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1983. V. 44. P. 105—108.
106. *Fowler W.K.*//Fundamentals of passive vapore sampling International Laboratory. 1983. V. 3. P. 40—48.
107. *Tompkins F.C.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1977. V. 38. P. 371—376.
108. *Bamberger R.L.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1978. V. 39. P. 701—708.
109. *Hull R.D.* Testing protocol and evaluation. Criteria for Passive Samplers. NIOSH, Ohio, 1982.
110. Современные средства отбора проб воздуха/Сост. Е.К. Прохорова, Л.А. Гребенникова. М.: Обзорная информация ВЦНИИОТ ВЦСПС. Сер. Охрана труда. Вып. 4. 1984. 48 с.
111. Современные средства отбора проб атмосферного воздуха для контроля загрязнений/Сост. В.С. Матвеев, Р.П. Клюев. М.: Обзорная информация ЦНИИТЭИприборостроения. Сер. Приборы, средства автоматизации и системы управления ТС-4. Автоматические приборы и приборы для научных исследований. 1981. Вып. 1. 54 с.
112. Приборы для взятия проб воздуха и воздуходувные устройства. Перевод ВИНИТИ № 48009/4. 1965. 11 с.
113. Элементы формирования газовых потоков. Каталог. Том 1. НПО «Химавтоматика». 43 с.
114. *Андронов Н.В.* Измерение расхода жидкостей и газов. М.: Энергия, 1981. 88 с.
115. Ротаметры/А.А. Балдин и др. Л.: Машиностроение. 1983. 200 с.
116. ТУ 61-1-862—72. Аспираторы для отбора проб воздуха.
117. *Селивохин П.И.* О работе электрических аспираторов для отбора проб воздуха, выпускаемых Ленинградским заводом «Красногвардеец». В кн.: Тезисы докл. IV Всесоюзной научно-практической конф. по промышленно-санитарной химии. М., 1975. С. 70—71.
118. Технические средства контроля загрязнения окружающей среды. Номенклатурный каталог. ЦНИИТЭИ приборостроения. М., 1984. 104 с.
119. *Филин А.П. и др.* Электрический аспиратор с универсальным питанием для отбора проб воздуха. Матер. Всес. совещ. по обмену опытом работы лабораторий сан.-эпид. станций 24—28 сент. Москва/Минск/Баку. 1988.
120. А.с. 974197 (СССР). Устройство для отбора проб воздуха. Р.П. Клюев, В.С. Матвеев, В.А. Садаков. Заявл. 11.06.80; опубл. в Б.И. 1982, № 42.
121. А.с. 892265 (СССР). Пробоотборник воздуха. Г.И. Арвин, С.А. Ланнэ. Заявл. 20.06.77; опубл. в Б.И. 1981. № 47.
122. А.с. 887994 (СССР). Устройство для отбора проб воздуха. Ю.А. Арямкин, А.М. Гердов и др. Заявл. 03.04.80; опубл. в Б.И. 1981. № 45.
123. А.с. 892264 (СССР). Пробоотборник. Р.И. Рунов. Заявл. 28.11.79; опубл. в Б.И. 1981. № 47.
124. А.с. 928187 (СССР). Устройство автоматического отбора пробы воздушной среды. Ю.А. Жаров, А.Н. Голибко и др. Заявл. 24.09.80; опубл. в Б.И. 1982. № 18.
125. А.с. 977987 (СССР). Электроаспиратор. Г.А. Паранина, В.Н. Гамзиков, В.С. Матвеев. Заявл. 01.06.81; опубл. в Б.И. 1982. № 44.
126. А.с. 715960 (СССР). Электроаспиратор. В.А. Белкин, В.В. Дмитриев, Н.А. Кудрявцев и др. Заявл. 20.03.78; опубл. в Б.И. 1980. № 6.
127. А.с. 798532 (СССР). Устройство для отбора проб пыли из воздуха. Р.Я. Вассель, В.А. Рогачев. Заявл. 28.04.77; опубл. в Б.И. 1981. № 3.
128. А.с 871033 (СССР). Устройство для отбора проб воздуха. В.С. Шкрабан, Э.Э. Шварц и др. Заявл. 20.12.79; опубл. в Б.И. 1981. № 37.
129. *Быховская М.С., Гинзбург С.Л., Хализова О.Д.* Методы определения вредных веществ в воздухе. М.: Медицина, 1966. 595 с.
130. *Вогман Л.П. и др.*//Безопас. труда в пром-сти. 1981. № 5. С. 59—60.
131. *Дымчуг Г.К.*//Безопасность труда в промышленности. 1983, № 3. С. 47—48.
132. А.с. 972308 (СССР). Прибор для отбора проб атмосферного воздуха. А.П. Филиппов, Г.И. Рябенко. Заявл. 14.11.80; опубл. в Б.И. 1982. № 41.
133. А.с. 894427 (СССР). Устройство для отбора проб воздуха. Ю.А. Арямкин, А.М. Гердов и др. Заявл. 03.04.80; опубл. в Б.И. 1981. № 48.

134. А.с. 1057798 (СССР). Устройство для отбора пробы. А.П. Чугуев, Г.Ф. Агеев, Н.В. Попов. Заявл. 17.08.82; опубл. в Б.И. 1983. № 44.
135. А.с. 1278662 (СССР). Устройство для отбора проб воздуха. Л.С. Одегов, А.М. Глазкова. Заявл. 06.09.85; опубл. в Б.И. № 47.
136. *Другов Ю.С. и др.* Методы анализа загрязнений воздуха. М.: Химия, 1984. 383 с.
137. *Froust C.L.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1975. V. 136. N 4. P. 278—284.
138. *Другов Ю.С., Муравьева Т.В.*/ЖАХ. 1982. Т. 37. № 7. С. 1302.
139. *Hayashi M.*//Amer. Pollut. Abstr. 1974. V. 5. P. 394.
140. *Van Mourik J.H.*//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1965. V. 26. P. 498.
141. *Бабина М.Д.*//Гигиена труда и профзаболевания. 1979. № 7. С. 49—52.
142. Методические указания по определению вредных веществ в воздухе. Вып. IX. М.: МЗ СССР, 1986. 236 с.
143. *Хахенбер Х., Шмидт А.* Газохроматографический анализ равновесной паровой фазы: Пер. с англ./Под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1979. 180 с.
144. *Бабина М.Л., Мельникова В.В.*//Гигиена труда и профзаболевания. 1982. № 3. С. 55—57.
145. *Возовая М.А., Малярова Л.К. и др.*//Гиг. и сан. 1974. № 6. С. 55—57.
146. *Яблочкин В.Д. и др.*//Гиг. и сан. 1978. № 5. С. 63—66.
147. *Яблочкин В.Д.*//Гиг. и сан. 1979. № 4. С. 55—58.
148. Способ определения формальдегида в различных средах. А.с. 1097955, 184, бюл. № 22.
149. Методические указания по определению вредных веществ в воздухе. М.: Рекламинформбюро ММФ, 1976. Вып. XI. С. 7. (216 с.).
150. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Экстракционное концентрирование. М.: Химия, 1971. 271 с.
151. *Barchfield H.P. e.a.*//Anal. Chem. 1974. N 4. P. 405.
152. *Zoccolillo Z. e.a.*//Atmosph. Environ. 1972. V. 6. N 10. P. 715.
153. *Бабина М.Д.*//Гигиена труда и профзаболевания. 1980. № 10. С. 51.
154. *Бабина М.Д.*//Гигиена труда и профзаболевания. 1982. № 7. С. 53.
155. *Иванюк Е.Г., Кобзарь А.И.*//Гиг. и сан. 1974. № 2. С. 63.
156. *Горячев Н.С.* Газохроматографическое определение углеводородов при гигиенической оценке воздуха рабочей зоны. Автореферат диссертации на соискание уч. степени к.б.н., М., 1983. 26 с.
157. *Березкин В.Г., Алишоев В.Р., Немировская М.Б.* Газовая хроматография в химии полимеров. М.: Наука, 1972. 286 с.
158. *Березкин В.Г.* Аналитическая реакционная газовая хроматография. М.: Наука, 1966. 236 с.
159. *R.A. Glaser and W.J. Woodfin*// Amer. Ind. Hyg. Ass. J. V. 42. 1981. P. 18.
160. *J. Matsumura.* Ind. Health, 18, 1980, 61.
161. *J.G. Irvin, T.A. Darling and R.L. Moss*//Atmos. Environ. V. 13, 1979. P. 1569.
162. *J. Namiesnik.*//J. Chromatogr., V. 300, 1984. P. 79—108.
163. *Рейман Л.В.* Техника микродозирования газов (Методы и средства для получения газовых смесей). Справочное пособие. Л.: Химия, 1985. 224 с.
164. Смеси газовые поверочные — стандартные образцы состава ТУ 6-16-2956—87. Срок действия с 01.01.88 г. по 01.01.93 г.
165. *Lariviere P.* Etude E-013, 3e trimestre, 1985, IRSST, Montreaal (Québec). P. 1—33.
166. *C.C. Anderson e. a.* ACS Symp. Ser. N 120. 1981. 1.
167. Calibration standart Notebook. Analytical Instrument Development Inc. Avondale, PA, 1977.
168. *V. Hashimoto and S. Tanaka*//Environ. Sci. Technol. V. 14. 1980. P. 413.
169. *Васильев В.А.*//Зав. лаб. 1980. № 7. С. 24—26.
170. *Прохорова Е.К., Гребенникова Л.А., Зайцева З.В.* В кн.: Научные проблемы охраны труда на современном этапе. Сб. науч. работ институтов охраны труда ВЦСПС. М.: Профиздат, 1984. С. 65—69.
171. *Гурвич В.С.*//Тез. докл. I Всесоюзн. конф. по анализу неорг. газов. Ленинград, 1983. 221 с.

172. Приборы, разработанные ОКБА и его филиалами: Номенклатурный каталог 1980—1981 гг. ОКБА, отделение НИИ технико-экономических исследований (г. Черкассы). Черкассы, 1980. 171 с.
173. *Симонов В.А., Деревянко Д.Г., Витринская Ю.Л.*//Измерительная техника. 1984. № 6. С. 61—62.
174. Методика приготовления поверочных паро-газовых смесей МИ 102—76// Госстандарт СССР ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. Тбилисский филиал. М.: Изд-во стандартов, 1977. 11 с.
175. *Экштат Б.Я. и др.*//Гиг. и сан. 1976. № 9. С. 55—58.
176. *Алферов Е.А., Бабенко А.С., Костыркина Т.Д.*//Изв. высш. уч. завед. Химия и технология. 1983. Т. 26. № 1. С. 123.
177. *Евстратов А.А. и др.*//Экологическая технология и очистка промышленных выбросов. Л.: Химия. 1982. С. 64—69.
178. *Паама Л.А., Халдна Ю.Л.*//Тез. докл. 4 науч. конф. по аналит. химии Прибалт. респ., БССР и Калининградской обл. Таллинн, 1982. 4.11.192 с.
179. *Бондарюк О.М. и др.*//Приборы и системы управления. «Машиностроение». 1982. № 7. С. 16.
180. *Ахмеджанова С.А., Ковалев В.И., Гладышев В.П., Асанов Э.В.*//Тез. докл. I Всесоюзн. конф. по анализу неорг. газов. Ленинград, 1983. С. 212—214.
181. А.с. 929742 (СССР). Способ получения микроконцентраций хлора и устройство для его осуществления/Е.В. Балашов, В.И. Исаев, В.А. Фалин, Г.Л. Бабко. Опубл. в Б.И. 1982. № 19. С. 115.
182. *Исаев В.М., Бабко Г.Л.*//Тез. докл. I Всесоюзн. конф. по анализу неорг. газов. Ленинград, 1983. С. 224—225.
183. *Дышловой В.И., Кудюкова Г.П., Суворин В.А., Каут В.М.*//Тез. докл. I Всесоюзн. конф. по анализу неорг. газов. Ленинград, 1983. С. 223.
184. *Hochrainer D.*//VDJ-Berichte. N 429. 1982. P. 111—116.
185. *Wehrli A., Kovats E.*//Helv. Chem. Acta. 1959. N 42. P. 2709.
186. *Лурье А.А.* Хроматографические материалы. М.: Химия, 1978. 438 с.
187. *Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии: Пер. с болг./Под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1976. 200 с.
188. *Гольберт К.А., Вигдергауз М.С.* Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1974. 374 с.
189. *Шноль В.Я. и др.*//Хим. пром. 1975. № 12. С. 898—902.
190. *Березкин В.Г., Пахомов В.М., Сакодынский К.И.* Твердые носители в газовой хроматографии. М.: Химия, 1975. 200 с.
191. Полимерные сорбенты. Вып. 22. М.: НИИТЭХИМ, 1974. 64 с.
192. *Сакодынский К.И., Панина Л.И.* Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977.
193. *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Газоадсорбционная и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979.
194. *Коган Л.А.* Количественная газовая хроматография. М.: Химия. 1975. 181 с.
195. *Березкин В.Г., Татаринский В.С.* Газохроматографические методы анализа примесей. М.: Наука, 1970. 230 с.
196. *Новицкий В.Ф., Перцовский А.Л.*//Гиг. и сан. 1985. № 6. С. 45—46.
197. Guite to Stationary Phases for Gas Chromatography. 11nd ed./Ed. J.A. Yancey, North Haveb. Conn. Analabs Juc. 1977.
198. *Кедик Л.М., Новикова И.С.*//Гиг. и сан. 1984. № 4. С. 45—46.
199. *Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф.* Руководство по газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1975. 300 с.
200. *Супина В.* Насадочные колонки в газовой хроматографии: Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 254 с.
201. *Ахрем А.А., Кузнецова А.И.* Тонкослойная хроматография. М.: Наука, 1965. 174 с.
202. Хроматография в тонких слоях: Пер. с нем./Под ред. Э. Шталя. М.: Мир, 1965. 175 с.
203. Каталог. Иониты, сорбенты, носители. Черкассы. 1983.

204. *Лурье А.А.* Сорбенты и хроматографические носители (справочник). М.: Химия, 1972. 319 с.
205. *Клисенко М.А., Александрова Л.Г.* Определение остаточных количеств пестицидов/Под ред. Ю.И. Кундиева. Киев: Здоровье, 1983. 247 с.
206. Тонкослойная хроматография. Проспект. Chemapol. (ЧСФР).
207. *Тарасов В.В.*//Гигиена труда и профзаболевания. 1980. № 7.
208. *Кирхнер Ю.* Тонкослойная хроматография: Пер. с англ./Под ред. В.Г. Березкина. М.: 1981. 215 с.
209. Основы жидкостной хроматографии: Пер. с англ./Под ред. А.А. Жуховицкого. М.: Мир, 1973. 210 с.
210. Хроматографический анализ окружающей среды: Пер. с англ./Под ред. В.Г. Березкина. М.: Химия, 1979. 605 с.
211. Жидкостная хроматография при высоком давлении: Пер. с англ./Под ред. В.А. Энгельгардта. М.: Мир, 1980. 205 с.
212. *Sawicki E. e. a.*//J. Chromatogr. 1965. V. 17. N 8. P. 252.
213. *Sawicki E., Johnson H., Kosinski K.*//Microchem. J. 1968. V. 10. P. 72.
214. *Kirkland J.J.*//Analyt. Chem. 1969. V. 41. P. 218.
215. *Wedwood P.L., Cooper R.L.*//Analyst. 1953. V. 78. P. 170.
216. *Van Duuren B.L.*//Analyt. Chem. 1960. V. 32. P. 1436.
217. *Шпигун О.А., Золотов Ю.А.*//Зав. лаб. 1982. № 9. С. 4—14.
218. *Фритц Дж., Гьерре Д., Поланд К.* Ионная хроматография. М.: Мир, 1982. 234 с.
219. *Шпигун О.А. и др.*//ЖАХ. 1987. Т. XLII. Вып. 7. С. 1209—1215.
220. *Волощик И.Н. и др.*//ЖАХ. 1986. Т. XLI. Вып. 6. С. 1089—1092.
221. *Иванов А.А. и др.*//ЖАХ. 1986. Т. XLI. Вып. 1. С. 134—139.
222. *Иванов А.А. и др.*//ЖАХ. 1987. Т. XLII. Вып. 5. С. 694—698.
223. Приборы, разработанное НПО «Химавтоматика»: номенклатурный каталог 1986—1987 гг.; НПО «Химавтоматика», отделение НИИТЭХИМ (г. Черкассы). Черкассы, 1986. 185 с.
224. *Дурнев В.Ф., Попов А.А., Прохорова Е.К., Рунов В.К.* Автоматизация контроля воздуха рабочей зоны (кислоты и основания). М.: Обзор. информ. ВЦНИИОТ ВЦСПС. Сер. «Охрана труда». Вып. 7. 1986. 60 с.
225. *Nau H., Biemann K.*//Analyt. Chem. 1974. V. 46. P. 426.
226. *Nau N., Biemann K.*//Analyt. Lett. 1973. V. 6. P. 1071.
227. *Widal-Madjar C. e.a.*//Analyt. Chem. 1978. V. 50. P. 433.
228. *Gates S.C., Smiske M.I., Aschendel G.L. e.a.*//Analyt. Chem. 1978. V. 50. P. 433.
229. *Беликов А.Б., Другов Ю.С., Кошенков В.Н., Бахтин В.Е.*//Зав. лаб. 1982. Т. 48. Вып. 9. С. 26—29.
230. Проспекты зарубежной фирмы КБ (Швеция). 1980—87.
231. Проспекты зарубежной фирмы «Камеф», Франция. 1978—87.
232. *Ляликов Ю.С.* Физико-химические методы анализа. М.: Химия, 1974. 350 с.
233. *Васильев В.П.* Теоретические основы физико-химических методов анализа. М.: Высшая школа, 1979. 140 с.
234. *Peters J. e.a.* Химическое разделение и измерение: Пер. с англ. М.: Химия, 1978. 476 с.
235. *Skoog D., West D.* Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. 480 с.
236. *Гиллем А., Штерн Г.* Электронные спектры поглощения органических соединений: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. литературы. 1957. 386 с.
237. *Булатов М.И., Калинкин И.П.* Практическое руководство по фотоколориметрическому и спектрофотометрическому методам анализа. Л.: Химия, 1976. 376 с.
238. *Бабина М.Д.*//Гиг. и сан. 1979. № 6. С. 105—107.
239. *Коренман И.М.* Методы определения органических соединений/Под ред. А.К. Бабко. М.: Химия, 1970. 342 с.
240. Контроль воздуха на предприятиях по переработке пластмасс. Методические указания. М.: МЗ СССР, 1985. 151 с.
241. Методические указания по определению вредных веществ в воздухе. Вып. XVIII. М.: МЗ СССР, 1983. 231 с.
242. То же. Вып. XX. М.: МЗ СССР. 1984. 236 с.
243. То же. Вып. XIX. М.: МЗ СССР. 1984. 182 с.

244. То же. Вып. XVII. М.: МЗ СССР, 1981. 156 с.
245. То же. Вып. XVI. М.: МЗ СССР, 1980. 206 с.
246. То же. Вып. XXIV. М.: МЗ СССР.
247. *Кондаурова Г.В.* Физико-фармацевтическая промышленность. ЦБНТИ. Медпром, 1970. Вып. 5. С. 22.
248. Спектроскопические методы определения следов элементов. Ред. Дж. Вайнфорднер. Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 494 с.
249. Современные методы и технические средства анализа содержания металлов в атмосферном воздухе/Сост.: Матвеев В.С., Перлина И.Г. (обзорная информ.) М.: ЦНИИТЭИ приборостроения. Вып. 2. Сер. Приборы, средства автоматизации и системы управления. ТС-4 «Аналитические приборы для научных исследований», 1985. 20 с.
250. *Зайдель А.Н.* Основы спектрального анализа. М.: Наука, 1965. 420 с.
251. *Малышев А.И., Тихонов М.Ф., Конарева Г.Н.*//Тезисы докладов конференции «Совершенствование аналитического контроля на предприятиях химической промышленности». Минхимпром. М.: НИИТЭИ, 1987. С. 36—39.
252. *Талалаев Б.М.*//Тезисы докладов конференции «Совершенствование аналитического контроля на предприятиях химической промышленности». г. Новомосковск, Минхимпром. М.: НИИТЭИ, 1987. С. 72—76.
253. Каталог-справочник Оптические приборы. Т.3. Приборы и аппаратура для спектрального анализа. М.: Дом оптики, 1979. 90 с.
254. *Львов Б.В.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966. 392 с.
255. *Львов Б.В.*//Ж. прикл. спектроск. 1980. Т. XXXV. Вып. 5. С. 1575—1596.
256. *Пелиева Л.А., Буханцева В.Г., Мартыненко К.П., Масленникова К.Д.*// Тезисы докладов конференции «Совершенствование аналитического контроля на предприятиях химической промышленности». Минхимпром. М.: НИИТЭИ, 1987. С. 192—193.
257. Методические указания по спектральным методам определения микроэлементов в объектах окружающей среды и биоматериалах при гигиенических исследованиях. М.: МЗ СССР, 1987. С. 24.
258. Спектрофотометр атомно-абсорбционный типа С-115. Проспект Сумского производственного объединения «Электрон». Сумы: Облполиграфиздат, 1984. 1 с.
259. Спектрофотометр атомно-абсорбционный типа С-115-М1. Проспект Сумского производственного объединения «Электрон». Сумы: Облполиграфиздат, 1986. 1 с.
260. *Гузеев И.Д. и др.*//Зав. лаб. 1973. № 2. С. 163—165.
261. *Большов М.А., Гузеев И.Д., Зыбин А.В. и др.*//Ж. прикл. спектроскопии. 1974. Т. XIX. Вып. 5. С. 821—824.
262. *Алимарин И.П. и др.*//ЖАХ. 1987. Т. XLII. Вып. 1. С. 5—28.
263. *Жаров В.П., Летохов В.С.* Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 1984. 320 с.
264. Приборы и средства автоматизации. Часть 1.1.3. Приборы для определения состава и свойств газов, жидкостей, твердых и сыпучих веществ. Каталог. М.: Информприбор. 1987. 174 с.
265. *Максим А.И., Солдатенков О.Ф.*//Тез. докл. конф. «Совершенствование аналитического контроля на предприятиях химической промышленности». (г. Новомосковск, июнь 1987 г.). М.: НИИТЭХИМ. 1987. С. 141—142.
266. *Матвеев О.И., Шаблыгин М.В.*//Тез. докл. конф. «Совершенствование аналитического контроля на предприятиях химической промышленности» (г. Новомосковск, июнь 1987 г.). М.: НИИТЭХИМ, 1987. С. 45—46.
267. *Гейровский Я., Кута Я.* Основы полярографии. М.: Мир, 1965, 559 с.
268. *Бонд А.М.* Полярографические методы в аналитической химии: Пер. с англ./Под ред. С.И. Жданова. М.: Химия, 1983. 328 с.
269. *Манита М.Д., Салихджанова Р.Ф., Яворовская С.Ф.* Современные методы определения атмосферных загрязнений населенных мест. М.: Медицина, 1980. 254 с.

270. *Жданов С.И.*//ЖАХ. 1982. Т. XXXVII. Вып. 9. С. 1682—1699.
271. *Салихджанова Р.Ф., Гинзбург Г.И.* Полярографы и их эксплуатация в практическом анализе и исследованиях. М.: Химия, 1988. 192 с.
272. *Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д.* Полярография в органической химии. М.: Химия, 1975. 351 с.
273. *Никольский Б.П., Матерова Е.А.* Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980. 240 с.
274. *Камман К.* Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. 286 с.
275. *Морф В.* Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: 1985. 401 с.
276. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов: Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 231 с.
277. *Гордиевский А.В.*//ЖВХО. 1980. Т. 25. № 6. С. 18—23.
278. *Жуков А.Ф., Дроздов В.А.* Ионометрический метод аналитического контроля окружающей среды (обзор). В кн.: Методы аналитического контроля окружающей среды. М.: МДНТП им. Дзержинского, 1980. С. 90—94.
279. *Зайцева З.В., Бужин А.Н.* Разработка методики ионометрического определения фтористого водорода в воздухе рабочей зоны. Научные проблемы охраны труда на современном этапе. Сб. научн. работ институтов охраны труда ВЦСПС. М.: Профиздат, 1984. С. 61—65.
280. Методические указания по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Вып. XXI. М.: МЗ СССР, 1986. 341 с.
281. *Симонов В.А., Нехорошева Е.В., Заворовская Н.А.* Анализ воздушной среды при переработке полимерных материалов. Л.: Химия, 1988. 224 с.
282. Методические указания по измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Вып. XXII. М.: МЗ СССР, 1988. 406 с.
283. *Зайцев П.М., Бужин А.Н., Кокуркин П.П., Калинченко А.В., Зайцева З.В.* Применение ионоселективных электродов для контроля воздуха рабочей зоны и промышленных выбросов. Тез. докл. конф. «Совершенствование аналитического контроля на предприятиях химической промышленности» (г. Новомосковск, июнь 1987 г.) М.: НИИТЭХИМ, 1987. С. 54.
284. *Рейх Н.Н., Тупиченков А.А., Цейтлин В.Г.* Метрологическое обеспечение производства. М.: Изд-во стандартов, 1987. 248 с.
285. ГОСТ 8.207—76. Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.
286. ГОСТ 8.010—72. Государственная система обеспечения единства измерений. Общие требования к стандартизации и аттестации методик выполнения измерений.
287. ГОСТ 12.1.016—79. Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентрации вредных веществ.
288. Изменение № 1 ГОСТ 12.1.016—79. Государственные стандарты СССР. Информационный указатель. 1983. № 9. С. 237—240.
289. ГОСТ 8.505—84. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрологическая аттестация методик выполнения измерений содержаний компонентов проб веществ и материалов.
290. ГОСТ 8.504—84. Государственная система обеспечения единства измерений. Требования к построению, содержанию и изложению документов, регламентирующих методики выполнения измерений содержаний компонентов проб веществ и материалов.
291. ГОСТ 7.32—81. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Общие требования и правила оформления.
292. ГОСТ 8.002—71. Государственная система обеспечения единства измерений. Организация и порядок проведения поверки, ревизии и экспертизы средств измерений.
293. ГОСТ 8.310—78. Государственная система обеспечения единства измерений.

Государственная служба стандартных справочных данных. Основные положения.
294. *Тюрин Н.И.* Введение в метрологию. М.: Изд-во стандартов, 1985. 248 с.
295. ГОСТ 8.315—78. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы. Основные положения.
296. *Девятых Г.Г., Краснова С.Г., Макаров В.М. и др.* Банк данных по высокочистым веществам. Программа и тезисы докладов III Всесоюзной конференции по проблемам получения и использования в народном хозяйстве данных о свойствах материалов и веществ (25—27 августа 1987 г.). М.: Госстандарт, 1987. 196 с.
297. *Шаевич А.Б.* Стандартные образцы для аналитических целей. М.: Химия, 1987. 184 с.
298. *Перегуд Е.А., Быховская М.С., Гернет Е.В.* Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1970. 357 с.
299. *Leichnitz K.*//Prüfröhrchen-Sasekenbuch. Luftuntersuchungen und technische Gasanalyse mit Dräger-Röhrchen. Lübeck. 1979. 208 S.
300. Precision das Detector: Проспект фирмы «Koniyo Kogyo K.K.», Япония.
301. *Leichnitz K.*//Drägerheft. 1981. N 321. S. 20—23.
302. *Прохорова Е.К., Мизгарева В.В.* О современном состоянии и перспективах контроля воздушной производственной среды с помощью индикаторных трубок. Сб. научн. работ институтов охраны труда ВЦСПС. М.: Профиздат, 1975. № 93, С. 85—100.
303. *Hedgeock G.A., Hunt E.C.*//The Annals of Occupational Hygiene. 1973. V. 16. N 1. P. 51—62.
304. *Филянская Е.Д., Козляева Т.Н., Ворохобин И.Г.* Линейно-колористический метод анализа вредных газов и паров в воздухе промышленных предприятий. М.: Профиздат, 1958. 110 с.
305. *Перегуд Е.А., Горелик Д.О.* Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы. Л.: Химия, 1981. 383 с.
306. Газоопределители химические ГХ-М. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. Донецк: ВНПО «Респиратор», 1986. 31 с.
307. Kitagawa Precision Gas mode 400 Detector: Фирменный материал. Япония.
308. *Буковский М.И., Кокк Х.Ю. и др.* Охрана окружающей среды и очистка пром. выбросов. Экспресс-информ. М.: НИИТЭХИМ, 1982. № 2. С. 4—6.
309. Способ приготовления фильтрующей массы для улавливания аммиака из газовой смеси. А.с. 573180 (СССР), М. Кл^2.
310. *Подвысоцкий К.С., Цинман И.Д., Каграманян Н.П.* Безопасность труда в промышленности. 1975. № 8. С. 50.
311. *Leichnitz K.*//Am. Industr. Hygiene Assoc. J. 1971. V. 38. N 2. P. 707.
312. *Leichnitz K.*//Drägerheft. 1978. N 311. S. 3—7.
313. *Collings A.J.*//Pure and Applied Chemistry. 1982. V. 54. N 9. P. 1763—1767.
314. *Leichnitz K.*//Drägerheft. 1979. N 313. S. 17—22.
315. Аспиратор сильфонный АМ-5. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. АМ 5.00.000ТО. Донецк: ВНПО «Респиратор», 1986. 11 с.
316. Измеритель объема ИО-1. Паспорт ИО-1.00.000 ПС. Донецк: ВНПО «Респиратор», 1986. 18 с.
317. Gas im Griff: Mit dem Gasspürgerät Multi-Gas-Detector von Dräger: Prospekt 4341, 1982.
318. Газоанализатор универсальный УГ-2. Паспорт 09Н.095.00.000ПС, 23 с.
319. Методические указания по поверке газоанализатора типа УГ-2 МУ 161Х. 6 с.
320. Газометр тарировочный ГТ-1. Паспорт 825-00-00 ПС. 14 с.
321. Методические указания по поверке газометра типа ГТ-1 МУ 162Х. 10 с.
322. Поршневой насос для отбора проб воздуха БПП-2. Проспект объединения «ХИГИТЕСТ». НРБ, София.
323. Методы определения вредных веществ в воздухе индикаторными трубками/М.И. Колесник, В.И. Жуков, М.И. Буковский. М.: НИИТЭХИМ, 1983. 47 с. Обзорн. информ. Сер.: Техника безопасности.

324. *Иовенко Э.Н.* Автоматические анализаторы и сигнализаторы токсичных и взрывоопасных веществ в воздухе. М.: Химия, 1972. 187 с.
325. ГОСТ 13320—81. Газоанализаторы промышленные автоматические. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1981, 26 с.
326. ГОСТ 12.4.070—79. Сигнализаторы довзрывоопасных концентраций термохимические. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1979. 25 с.
327. *Саноцкий И.В. и др.*//Гиг. и сан. 1975. № 2. С. 72—74.
328. ГОСТ 17.2.6.02—85. Охрана природы. Атмосфера. Газоанализаторы автоматические для контроля загрязнения атмосферы. Общие технические требования. М.: Изд-во стандартов, 1986. 9 с.
329. *Балугин А.Н. и др.*//Сб. тр. всес. конф. «Состояние и перспективы аналитического приборостроения. Приборы для анализа воздуха на токсичные и взрывоопасные газы». М.: НИИТЭХИМ, 1975. С. 38—55.
330. *Тхоржевский В.П.* Автоматический анализ газов и жидкостей на химических предприятиях. М.: Химия, 1976. 272 с.
331. Перечень стационарных автоматических приборов контроля воздушной среды производственных помещений. Северодонецк: ВНИИТБХП, 1986. 26 с.
332. Газоанализатор «Сирена». Техническое описание и инструкция по эксплуатации 5И1.550.023 ТО. 1981. 54 с.
333. Приборы, разработанные предприятиями НПО «Химавтоматики». Номенклатурный каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1988. 133 с.
334. *Буковский М.И. и др.*//Безоп. труда в пром. 1982. № 4. С. 39.
335. Методические указания по установке сигнализаторов и газоанализаторов контроля довзрывоопасных и предельно допустимых концентраций химических веществ в воздухе производственных помещений ВСН 64-86. Минхимпром. Северодонецк: ВНИИТБХП. 1986. 17 с.
336. Проспект фирмы «Drägerwerk AG «Lubeck», ФРГ.
337. Проспект фирмы «Campur Electronic», ФРГ.
338. Проспект фирмы «Auergesellschaft-Messtechnik», Берлин.
339. *Лужков Ю.М., Попов А.А.*/ЖАХ. 1981. Т. 36. № 12. С. 2429—2434.
340. *Грибов Л.А. и др.*//ЖАХ. 1982. Т. 37. № 6. С. 1104—1121.
341. *Лужков Ю.М. и др.*//Хим. пром. 1982. Вып. 2. С. 116.
342. *Грибов Л.А. и др.*//ЖАХ. 1985. Т. 40. № 7. С. 1325.
343. *Лужков Ю.М., Попов А.А., Сергеев С.К., Прохорова Е.К.*//XI совещание специалистов стран — членов СЭВ по технике безопасности, охране труда и противопожарной защите ИНТАБ-85. СССР, г. Казань. Тезисы докладов. М.: НИИТЭИ. 1985. С. 126—128.
344. *Вигдергауз М.С., Краузе И.М., Филиппенко Л.В.* Пятая всес. конф. по аналит. химии органич. соединений. Тез. докл. М.: Наука, 1984. 190 с.
345. *Шаевич А.Б.* Всесоюзная конференция «Математические методы и ЭВМ в аналит. химии». Тезисы докладов. М.: ГЕОХИ, 1986. С. 21.
346. *Котов С.В., Попов А.А., Сергеев С.К.* VII Всесоюзная конференция «Использование ЭВМ в хим. исследованиях и спектроскопии молекул». Тезисы докладов. Рига, Ин-т орг. синтеза АН СССР. 1986. С. 67—69.
347. *Лужков Ю.М., Попов А.А.* Конференция. «Совершенствование аналитического контроля на предприятиях химической промышленности». Тезисы докладов. г. Новомосковск. М.: НИИТЭХИМ, 1987. С. 47—48.
348. *Шаевич А.Б.* В сб.: «Автоматизация химических процессов». М.: НИИТЭХИМ, 1985. № 1. С. 15—25.
349. *Яшин Я.И.*//ЖАХ. 1985. Т. 40. № 2. С. 201—214.
350. *Попов А.А.*//Автоматизация химических производств. М.: НИИТЭХИМ, 1988. № 7. С. 1—26.
351. *Котов С.В., Попов А.А., Сергеев С.К.*//Там же. М.: НИИТЭХИМ, 1988. № 7. С. 26—38.
352. *Прохорова Е.К., Сергеев С.К., Черноморский А.Р.*//Там же. М.: НИИТЭХИМ, 1988. № 7. С. 38.
353. *Кузьмин Н.М.*//Автоматизация химических производств. М.: НИИТЭХИМ. [illegible] 7. С. 54—64.

gost.e-ecolog.ru