ВЦСПС

ВСЕСОЮЗНЫЙ ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОХРАНЫ ТРУДА (г. Москва)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПОМЕЩЕНИЙ

ВЫПУСК 1

МОСКВА 1966

gost.e-ecolog.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА И КОБАЛЬТА В ВОЗДУХЕ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[1]

I. Общая часть

1. Метод основан на измерении интенсивности почернения аналитических пар линий W 2896,4 Å — Cu 2882,9 Å и Co 3044,0 Å — Cu 3036,1 Å. Элемент сравнения — медь. Количественное определение проводят по методу 3-х эталонов. Концентрацию вольфрама и кобальта в пробе определяют по калибровочному графику, построенному в координатах $\triangle S$ (разность почернений линий сравнения и линии анализируемого элемента) и логарифм концентрации эталонов.

2. Чувствительность определения 5 мкг вольфрама и 1,5 мкг кобальта в сжигаемом объеме пробы. Точность определения ±12% относительных.

3. Метод специфичен.

4. Предельно допустимая концентрация: вольфрама 6 мг/м³, кобальта 0,5 мг/м³.

II. Реактивы и аппаратура

5. Применяемые реактивы и растворы:

Трехокись вольфрама ч. д. а. Окись кобальта ч. д. а. Окись меди ч. д. а. Метол. Гидрохинон. Калий углекислый. Натрий сернокислый. Калий бромистый.

Угли спектральные, марки С-2. Фильтры беззольные. Проявитель: раствор № 1. Метол 2 г, гидрохинон 10 г, сульфат натрия 104 г, бромид калия 2 г растворяют в воде и затем доливают до 1 л.

---

[1] Метод разработан Свердловским институтом охраны труда ВЦСПС — И. Л. Липлавком.

Раствор № 2. Растворяют 80 г паташа в воде и доливают до литра.

Перед употреблением оба раствора смешивают в равных объемах.

Закрепитель: гипосульфит 300 г, хлорид аммония 60 г. Вода до 1 л.

Стандартные эталоны

Для приготовления эталонов используется окись кобальта и трехокись вольфрама заводского изготовления или полученная в лаборатории из х.ч. вольфрамовокислого натрия. В этом случае к двух- или трехкратному объему кипящей концентрированной соляной кислоты прибавляется по каплям теплый насыщенный раствор вольфрамовокислого натрия. Затем смесь ставится на 1 час в кипящую водяную баню. Выпавший осадок промывается на фильтре 5%-ным раствором этой соли до исчезновения реакции на ион хлора. Фильтр с осадком высушивают при 120° С, постепенно повышая температуру до 600° С.

Эталоны готовятся с содержанием вольфрама — 1%, 0,33% и 0,11%, кобальта — 0,3%, 0,1 и 0,03%. Для этого навеска трехокиси вольфрама в количестве 0,1892 г и навеска окиси кобальта в количестве 0,0634 г тщательно перемешивается в ступке с 14,7474 г окиси меди (основа). Содержание вольфрама в пересчете на металлический составит 1%, кобальта 0,3%. Каждая последующая концентрация готовится из предыдущей путем разбавления соответствующей навески эталона окисью меди.

Для приготовления эталона с концентрацией вольфрама 0,33% и кобальта — 0,10% навеска исходного эталона в количестве 5 г тщательно перетирается в ступке с 10 г окиси меди. Эталон с содержанием вольфрама 0,11% и кобальта 0,03% готовится разбавлением предыдущего эталона (вольфрам 0,33%, кобальт — 0,1%). Для этого 5 г эталона перетирается в агатовой ступке с 10 г окиси меди. Перетирание эталонов ведется с добавлением этилового спирта в течение 4—5 часов. Навески эталонов и основы берутся на аналитических весах.

6. Применяемые приборы и посуда.

Спектрограф ИСП-28 или ИСП-22. Микрофотометр МФ-2 или МФ-4. Дуговой генератор ДГ-2.

Фотопластинки спектральные тип П (для научных целей) чувств. 16 ед.

Агатовая ступка. Патрон для фильтра (см. рис. 1). Электроаспиратор с реометром.

III. Отбор проб воздуха

Воздух со скоростью 10—15 л/мин протягивают через фильтр, помещенный в патрон. Воздух забирают в таком количестве, чтобы навеска пыли на фильтре была не менее 0,3—0,1 мг.

IV. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносится в фарфоровый тигель и озоляется в муфеле в течение 15 мин. при температуре 450—500° С. После охлаждения тигля в него всыпается точно отвешенное количество окиси меди 500—600 мг. Затем проба слегка перемешивается, пересыпается в агатовую ступку и тщательно перетирается пестиком в течение одного часа. В таком виде проба готова для анализа.

Порошки проб и эталонов набиваются в кратер нижних электродов (глубина и диаметр кратера 3 мм). Уплотнение пробы в кратере достигается путем постукивания электродов о твердый предмет. В качестве верхних электродов применяются графитовые угли, заточенные на конус.

Фотографирование спектра ведется при силе тока 10 а, с трехлинзовой системой освещения и с трехступенчатым ослабителем. Ширина щели 0,01 мм, ширина револьверной диафрагмы 2 мм. Экспозиция — 20 сек.

Каждая проба и эталоны снимаются не менее 3-х раз. Фотопластинки проявляются в метолгидрохиноновом проявителе в течение 3 минут при 20° С.

Фотометрирование ведется для вольфрама по линии λ =2896,4А при линии сравнения меди λ =2882,9 Å. Для кобальта по линии λ =3044,0 Å при линии сравнения меди λ=3036,1 Å. Фотометрирование аналитических линий вольфрама и кобальта ведется по 100% ступеньке, линий сравнения меди по 50%.

Находят разность почернения между аналитической линией определяемого элемента и линией сравнения ($\triangle S_{ср.}$) и по калибровочному графику определяют содержание вольфрама и кобальта в пробе.

V. Построение калибровочного графика

Калибровочный график строится для стандартных эталонов вольфрама: с содержанием 1%, 0,33% и 0,11% и кобальта — с содержанием 0,3%, 0,1% и 0,03%. Эталоны снимаются на той же пластинке, что и пробы. На оси ординат откладывается $\triangle S_{ср.}$ на оси абсцисс — логарифм концентрации соответствующих эталонов.

Пользуясь калибровочным графиком, по найденной величине $\triangle S_{ср.}$ анализируемой пробы определяется логарифм концентрации и вычисляется процентное содержание вольфрама и кобальта в пробе.

Концентрацию вольфрама и кобальта в мг/м³ воздуха (х) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{а \cdot б \cdot 10}{V_0}, \text{ где}$$

а — содержание вольфрама или кобальта, найденное в пробе по калибровочному графику, в процентах;

б — навеска порошка окиси меди, взятая для приготовления пробы, мг.

V_0 — количество протянутого воздуха в литрах, приведенного к нормальным условиям (см. приложение).

Коэффициент пересчета волфрама на трехокись вольфрама 1,261.

Коэффициент пересчета кобальта на окись кобальта 1,408.

Если количество вольфрама и кобальта не укладывается в пределы калибровочного графика, то необходимо оставшуюся часть пробы соответственно разбавить основой и вновь проанализировать.

Формула приведения объема воздуха к нормальным условиям при аспирационном методе отбора проб.

$$V_t = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760},$$

где:

V_t — объем воздуха взятый для анализа, в литрах;

t — температура воздуха в месте отбора пробы;

P — барометрическое давление в месте отбора проб, в миллиметрах ртутного столба.

Для удобства расчета V_0 можно пользоваться таблицей коэффициентов для различных температур и давлений. В таблице находят переводной коэффициент, на который надо умножить отобранный объем воздуха для приведения его к нормальным условиям.

Таблица коэффициентов для различных температур и давлений, на которые надо умножить Vt для приведения объема воздуха к нормальным условиям

Температура газа в °С	Давление P в мм ртутного столба							
	730	732	734	736	738	740	742	744
5	0,9432	0,9458	0,9484	0,9510	0,9536	0,9561	0,9587	0,9613
6	0,9398	0,9424	0,9450	0,9476	0,9501	0,9527	0,9553	0,9579
7	0,9365	0,9390	0,9416	0,9442	0,9467	0,9493	0,9518	0,9544
8	0,9331	0,9357	0,9383	0,9408	0,9434	0,9459	0,9485	0,9510
9	0,9298	0,9324	0,9349	0,9375	0,9400	0,9426	0,9451	0,9477
10	0,9265	0,9291	0,9316	0,9341	0,9367	0,9392	0,9418	0,9443
11	0,9233	0,9258	0,9283	0,9308	0,9334	0,9359	0,9384	0,9410
12	0,9200	0,9225	0,9251	0,9276	0,9301	0,9326	0,9351	0,9376
13	0,9168	0,9193	0,9218	0,9243	0,9269	0,9294	0,9319	0,9344
14	0,9136	0,9161	0,9186	0,9211	0,9236	0,9261	0,9286	0,9311
15	0,9104	0,9129	0,9154	0,9179	0,9204	0,9229	0,9254	0,9279
16	0,9073	0,9097	0,9122	0,9147	0,9172	0,9197	0,9222	0,9247
17	0,9041	0,9066	0,9092	0,9116	0,9140	0,9165	0,9190	0,9215
18	0,9010	0,9035	0,9059	0,9084	0,9109	0,9134	0,9158	0,9183
19	0,8979	0,9004	0,9028	0,9053	0,9078	0,9102	0,9127	0,9151
20	0,8948	0,8973	0,8997	0,9022	0,9046	0,9071	0,9096	0,9120
21	0,8918	0,8942	0,8967	0,8991	0,9016	0,9040	0,9065	0,9089
22	0,8888	0,8912	0,8936	0,8961	0,8985	0,9010	0,9034	0,9058
23	0,8858	0,8882	0,8906	0,8930	0,8955	0,8979	0,9003	0,9028
24	0,8828	0,8852	0,8876	0,8900	0,8924	0,8949	0,8973	0,8997
25	0,8798	0,8822	0 8846	0,8870	0,8894	0,8919	0,8943	0,8967
26	0,8769	0,8793	0,8817	0,8841	0,8865	0,8889	0,8913	0,8937
27	0,8739	0,8763	0,8787	0,8811	0,8835	0 8859	0,8883	0,8907
28	0,8710	0,8734	0,8758	0,8782	0,8806	0,8830	0,8853	0,8877
29	0,8681	0,8705	0,8729	0,8753	0,8776	0,8800	0,8824	0,8848
30	0,8653	0,8676	0,8700	0,8724	0 8748	0,8771	0,8795	0,8819
31	0,8624	0,8648	0,8672	0,8695	0,8719	0 8742	0,8766	0,8790
32	0,8596	0,8619	0,8643	0,8667	0,8691	0,8714	0,8736	0,8761
33	0,8568	0,8591	0,8615	0,8638	0,8662	0,8685	0,8709	0,8732
34	0,8540	0,8563	0,8587	0,8610	0,8634	0,8658	0,8680	0,8704
35	0,8512	0,8535	0,8559	0,8582	0,8605	0,8629	0,8652	0,8675
36	0,8484	0,8508	0,8531	0,8554	0,8577	0,8601	0,8624	0,8647
37	0,8457	0,8480	0,8503	0,8526	0,8549	0,8573	0,8596	0,8619
38	0,8430	0,8453	0,8476	0,8499	0,8522	0.8545	0,8568	0,8591
39	0,8403	0,8426	0,8449	0,8472	0,8495	0,8518	0,8541	0,8564
40	0,8376	0,8399	0,8422	0,8444	0,8467	0,8490	0,8513	0,8536

Продолжение

Температура газа в °С	Давление Р в мм ртутного столба								
	746	748	750	752	754	756	758	760	762
5	0,9639	0,9665	0,9691	0,9717	0,9742	0,9768	0,9794	0,9820	0,9846
6	0,9604	0,9630	0,9656	0,9682	0,9707	0,9733	0,9759	0,9785	0,9810
7	0,9570	0,9596	0,9621	0,9647	0,9673	0,9698	0,9724	0,9750	0,9775
8	0,9536	0,9561	0,9587	0,9613	0,9638	0,9664	0,9689	0,9715	0,9741
9	0,9502	0,9528	0,9553	0,9578	0,9604	0,9629	0 9655	0,9680	0,9706
10	0,9468	0,9494	0,9519	0,9544	0,9570	0,9595	0,9621	0,9646	0,9671
11	0,9435	0,9460	0,9486	0,9511	0,9536	0,9562	0,9587	0,9612	0,9637
12	0,9402	0,9427	0,9452	0,9477	0,9503	0,9528	0,9553	0,9578	0,9603
13	0,9369	0,9394	0,9419	0,9444	0,9469	0,9495	0,9520	0,9545	0,9570
14	0,9336	0,9363	0,9386	0,9411	0,9436	0,9461	0,9486	0,9511	0,9536
15	0,9304	0,9329	0,9354	0,9378	0,9404	0,9428	0,9453	0,9478	0,9503
16	0,9271	0,9296	0,9321	0,9346	0,9371	0,9396	0,9420	0,9445	0,9470
17	0,9239	0,9264	0,9289	0,9314	0,9339	0,9363	0,9388	0,9413	0,9438
18	0,9207	0,9232	0,9257	0,9282	0,9306	0,9331	0,9356	0,9380	0,9405
19	0,9176	0,9200	0,9225	0,9250	0,9275	0,9299	0,9324	0,9348	0,9373
20	0,9145	0,9169	0,9194	0,9218	0,9243	0,9267	0,9292	0,9316	0,9341
21	0,9113	0,9138	0,9162	0,9187	0,9211	0,9236	0,9260	0,9285	0,9309
22	0,9083	0,9107	0,9131	0,9155	0,9180	0,9204	0,9229	0,9253	0,9277
23	0,9052	0,9076	0,9100	0,9125	0,9149	0,9173	0,9197	0,9222	0,9246
24	0,9021	0,9045	0,9070	0,9094	0,9118	0,9142	0,9165	0,9191	0,9215
25	0,8991	0,9015	0,9039	0,9063	0,9087	0,9112	0,9135	0,9160	0,9184
26	0,8961	0,8985	0,9009	0,9033	0,9057	0,9081	0,9105	0,9120	0,9153
27	0,9831	0,8955	0,8979	0,9003	0,9027	0,9051	0,9074	0,9099	0,9122
28	0,8901	0,8925	0,8949	0,8973	0,8997	0 9021	0,9044	0,9068	0,9092
29	0,8872	0,8895	0,8919	0,8943	0,8967	0,8990	0,9014	0,9038	0,9062
30	0,8842	0,8866	0,8890	0,8914	0,8937	0,8961	0,8985	0,9008	0,9032
31	0,8813	0,8837	0,8861	0,8884	0,8908	0,8931	0,8955	0,8979	0,9002
32	0,8784	0,8808	0,8831	0,8855	0,8878	0,8902	0,8926	0,8949	0,8973
33	0,8756	0,8779	0,8803	0,8826	0,8850	0,8873	0,8997	0,8920	0,8943
34	0,8727	0,8750	0,8774	0,8797	0,8821	0,8844	0,8867	0,8891	0,8914
35	0,8699	0,8722	0,8745	0,8768	0,8792	0,8815	0,8839	0,8862	0,8885
36	0,8670	0,8694	0,8717	0,8740	0,8763	0,8787	0,8810	0,8833	0,8856
37	0,8642	0,8665	0,8689	0,8712	0,8735	0,8758	0,8781	0,8804	0,8828
38	0,8615	0,8638	0,8661	0,8684	0,8707	0,8730	0,8753	0,8776	0,8799
39	0,8587	0,8610	0,8633	0,8656	0,8679	0,8702	0,8725	0,8748	0,8771
40	0,8559	0,8582	0,8605	0,8628	0,8651	0,8674	0,8697	0,8720	0,8743

Продолжение

Температура газа в °С	Давление Р в мм ртутного столба								
	764	766	768	770	772	774	776	778	780
5	0,9871	0,9897	0,9923	0,9949	0,9975	1,0001	1,0026	1,0051	1,0078
6	0,9836	0,9862	0,9888	0,9913	0,9939	0,9965	0,9990	1,0016	1,0042
7	0,9801	0,9827	0,9852	0,9878	0,9904	0,9929	0,9955	0,9980	1,0006
8	0,9766	0,9792	0,9817	0,9843	0,9868	0,9894	0,9919	0,9945	0,9970
9	0,9731	0,9757	0,9782	0,9807	0,9833	0,9859	0,9884	0,9910	0,9935
10	0,9697	0,9722	0,9747	0,9773	0,9798	0,9824	0,9849	0,9874	0,9900
11	0,9663	0,9688	0,9713	0,9739	0,9764	0,9789	0,9814	0,9839	0,9865
12	0,9629	0,9654	0,9679	0,9704	0,9730	0,9754	0,9780	0,9805	0,9830
13	0,9595	0,9620	0,9645	0,9670	0,9695	0,9720	0,9745	0,9771	0,9796
14	0,9561	0,9586	0,9612	0,9637	0,9661	0,9686	0,9711	0,9736	0,9762
15	0,9528	0,9553	0,9578	0,9603	0,9628	0,9653	0,9678	0,9703	0,9728
16	0,9495	0,9520	0,9545	0,9570	0,9595	0,9619	0,9644	0,9669	0,9694
17	0,9462	0,9487	0,9512	0,9537	0,9561	0,9586	0,9611	0,9636	0,9661
18	0,9430	0,9454	0,9479	0,9504	0,9528	0,9553	0,9578	0,9602	0,9627
19	0,9397	0,9422	0,9447	0,9471	0,9496	0,9520	0,9545	0,9569	0,9594
20	0,9365	0,9390	0,9414	0,9439	0,9463	0,9488	0,9512	0,9537	0,9561
21	0,9333	0,9359	0,9382	0,9407	0,9431	0,9455	0,9480	0,9504	0,9529
22	0,9302	0,9326	0,9350	0,9375	0,9399	0,9423	0,9448	0,9472	0,9496
23	0,9270	0,9294	0,9319	0,9343	0,9367	0,9391	0,9416	0,9440	0,9464
24	0,9239	0,9263	0,9287	0,9311	0,9336	0,9360	0,9384	0,9408	0,9432
25	0,9208	0,9232	0,9256	0,9280	0,9304	0,9328	0,9352	0,9377	0,9401
26	0,9177	0,9201	0,9225	0,9249	0,9273	0,9297	0,9321	0,9345	0,9369
27	0,9146	0,9170	0,9194	0,9218	0,9242	0,9266	0,9290	0,9314	0,9338
28	0,9116	0,9140	0,9164	0,9187	0,9211	0,9235	0,9259	0,9283	0,9307
29	0,9086	0,9109	0,9133	0,9157	0,9181	0,9205	0,9228	0,9252	0,9276
30	0,9056	0,9079	0,9109	0,9127	0,9151	0,9174	0,9198	0,9222	0,9245
31	0,9026	0,9050	0,9073	0,9097	0,9121	0,9144	0,9168	0,9191	0,9215
32	0,8996	0,9020	0,9043	0,9067	0,9091	0,9114	0,9138	0,9161	0,9185
33	0,8967	0,8990	0,9014	0,9037	0,9061	0,9084	0,9108	0,9131	0,9154
34	0,8938	0,8961	0,8984	0,9008	0,9031	0,9055	0,9078	0,9101	0,9125
35	0,8908	0,8932	0,8955	0,8978	0,9002	0,9025	0,9048	0,9072	0,9092
36	0,8880	0,8903	0,8926	0,8949	0,8972	0,8996	0,9019	0,9042	0,9065
37	0,8851	0,8874	0,8897	0,8920	0,8943	0,8967	0,8990	0,9013	0,9036
38	0,8822	0,8845	0,8869	0,8892	0,8915	0,8938	0,8961	0,8984	0,9007
39	0,8794	0,8817	0,8840	0,8863	0,8886	0,8909	0,8932	0,8955	0,8978
40	0,8766	0,8789	0,8812	0,8835	0,8857	0,8881	0,8903	0,8926	0,8949

5*

gost.e-ecolog.ru