МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

Выпуск XVI

Москва, 1980

gost.e-ecolog.ru

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

Москва, 1980 г.

Сборник методических указаний составлен методической секцией по промышленно-санитарной химии при проблемной комиссии "Научные основы гигиены труда и профессиональной патологии".

Выпуск XVI

Настоящие методические указания распространяются на определение содержания вредных веществ в воздухе промышленных помещений при санитарном контроле.

Редакционная коллегия: Тарасов В.В., Бабина М.Д., Набиев М.Н., Дьякова Г.А., Озечкин В.Г.

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Главного государственного
санитарного врача СССР
_____ А.И.ЗАЙЧЕНКО
"23" сентября 1980 г.
№ 2247-80

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ НА ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМЫХ И НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ СОЛЕЙ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ В ВОЗДУХЕ.

Таблица 21

Основные физические свойства солей фтористоводородной кислоты

Наименование фторида	М.м.	Т.пл. °С	Т.кип. °С	Растворимость в 100 в.ч.воды: холодная вода	горячая вода
NaF	42	992	1700	4,0 $0^{o}C$	5,0 $100^{o}C$
AlF_3	84	1040	-	$0,56^{25^{o}C}$	р
Na_3AlF_6	210	1000	-	сл.р.	-
LiF	26	870	1670	$0,27^{18^{o}C}$	$0,135^{35^{o}C}$

Агрегатное состояние - аэрозоль

I. Общая часть

I. Определение основано на измерении оптической плотности растворов, содержащих комплексное соединение фтора с лантанализарин-комплексоном. Фтор-ион нерастворимых в воде фторидов переводят в раствор после щелочного плавления пробы.

2. Предел обнаружения 2 мкг в анализируемом объеме раствора

3. Предел обнаружения в воздухе 0,004 мг/м^3

4. Погрешность определения ± 10%

5. Диапазон измеряемых концентраций 0,004 – 0,5 мг/м^3

6. Определению не мешают – десятикратный избыток сульфат-, сульфит-, карбонат-, бикарбонат-ионов, пятикратный избыток фосфат-ионов. Мешающее влияние иона алюминия устраняется в ходе подготовки пробы к анализу ($Al(OH)_3$- соосаждается с $Zn(OH)_2$).

7. Предельно допустимая концентрация растворимых в воде фторидов в воздухе 0,2 мг/м^3, нерастворимых – 0,5 мг/м^3.

II. Реактивы и аппаратура

8. Применяемые реактивы и растворы

Натрий фтористый, ГОСТ 4463-76

Стандартный раствор фтористого натрия № 1: 0,0210 г химически чистого фтористого натрия растворяют в 1000 мл дистиллированной воды. 1 мл этого раствора соответствует 10 мкг HF^-. Устойчив 3 месяца.

Стандартный раствор № 2, содержащий 1 мкг/мл фтористой кислоты разбавлением раствора № 1 в 10 раз дистиллированной водой. Устойчив 2 недели. Приготовленные растворы следует хранить в полиэтиленовой посуде.

Аммиак водный, ГОСТ 3760-64.

Ализаринкомплексон, МРТУ 6-09-05-489-76, 0,643%-ный раствор. 0,643 г ализаринкомплексона суспензируют с 50 мл дистиллированной воды, добавляют 0,25 мл концентрированного водного раствора аммиака и 40 мл дистиллированной воды, нагревают на водяной бане до растворения навески, вводят 25 мл ледяной уксусной кислоты, быстро перемешивают и после охлаждения разбавляют водой до 100 мл. Раствор

отфильтровывают в сухую колбу [x]. При хранении в плотно закрытой посуде, в темном месте индикатор устойчив длительное время.

Глицерин, ГОСТ 6529-75

Калий-натрий углекислый, ГОСТ 4332-76

Азотная кислота конц., ГОСТ 11125-73 ,х.ч. и разбавленная 1:1

Уксусная кислота ледяная,ГОСТ 61-69 и разбавленная водой 1:4

Соляная кислота, ГОСТ 3118-67, 10%-ный раствор

Лантан азотнокислый, 6-ти водный, МРТУ 6-09-3338-66, 0,72%-ный раствор. 0,72 г азотнокислого лантана растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

Натр едкий, ГОСТ 4328-77, 50%-ный раствор. 50 г едкого натра растворяют в 50 мл дистиллированной воды.

Натрий уксуснокислый, 3-водный, ГОСТ 199-68

Спирт этиловый, ГОСТ 5963-67

Фенолфталеин, ГОСТ 5850-72, 0,1%-ный раствор. 0,1 г фенолфталеина растворяют в 100 мл этилового спирта.

Цинка окись,ГОСТ 10262-73, 50 г окиси цинка растворяют в 300 мл азотной кислоты (1:1) и разбавляют водой до 1 л.

Буферный раствор, pH 4,5. 60 г уксуснокислого натрия и 35 мл уксусной кислоты растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Составной реактив. В бутыль емкостью 5 литров последовательно вводят, перемешивая после добавления каждого компонента, 3,5 л глицерина, 0,8 л буферного раствора, экспериментально найденный объем раствора ализаринкомплексона (см.примечание), 100 мл раствора азотнокислого лантана, 0,5 л дистиллированной воды. Через сутки раствор готов к работе, устойчив длительное время при хранении в плотно закрытой посуде.

9. Применяемые посуда и приборы.

Аспирирующее устройство

Стаканы, ГОСТ 10394-72, емкостью 100 мл

Фильтродержатели для фильтров АФА-В-10

Фильтры АФА-В-10; фильтры бумажные, ГОСТ МРТУ 6-09-2411-65 "синяя лента".

Колбы конические, ГОСТ 10394-72, емкостью 200 мл

Воронки, ГОСТ 8613-75

Пипетки, ГОСТ 20292-74, емкостью 1,0; 5,0 и 10 мл с ценой деления соответственно 0,01; 0,05 и 0,1 мл

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, емкостью 50, 100 и 1000 мл

Тигли серебрянные или никелевые

Муфельная печь

Фотоэлектроколориметр.

III. Отбор проб воздуха

10. Воздух со скоростью 10 л/мин аспирируют через фильтр, закрепленный в фильтродержателе. Для определения 1/2 предельно допустимой концентрации водорастворимых и нерастворимых фторидов следует отобрать 50 л воздуха.

IV. Описание определения

11. Определение растворимых в воде фторсолей.

Фильтр помещают в стаканчик на 50 мл, смачивают 0,5 мл этанола, заливают 20 мл дистиллированой воды, тщательно перемешивают стеклянной палочкой, раствор фильтруют через плотный бумажный фильтр ("синяя лента"), оставшуюся в стаканчике пыль и фильтр АФА-В-10 переносят на фильтр, одновременно промывая его. Общий объем пробы доводят до 50 мл. Для анализа берут аликвоту от 1 до 5 мл, добавляют 5 мл составного реактива, перемешивают и через

30 мин фотометрируют при 610 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм относительно разбавленного в 2 раза водой составного реактива. Содержание водорастворимых фторсолей в анализируемом объеме определяют по предварительно построенному градуировочному графику, для построения которого готовят шкалу стандартов, согласно таблице 22. Измерения производят через 30 мин после смешивания реактивов.

Таблица 22

Шкала стандартов

Номер стандартов	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Стандартный раствор № 2, мл	0	0,2	0,5	1,0	–	–	–	–	–
Стандартный раствор № 1, мл	–	–	–	–	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
Вода дистиллированная, мл	5,0	4,8	4,5	4,0	4,8	4,6	4,5	4,4	4,2
Составной реактив, мл	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Содержание HF, мкг	0	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0	5,0	6,0	8,0

Шкала устойчива 8 часов.

Концентрацию растворимых в воде фторидов (в пересчете на HF) в мг/м^3 воздуха (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{\varphi}{V_{20}}, \text{ где}$$

φ – количество HF в пробе, мкг

V_{20} – объем воздуха в л, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям по формуле (см. приложение 1).

12. Определение нерастворимых в воде фторсолей.

Бумажный фильтр с нерастворившимися в воде фтористыми солями и фильтром АФА-В переносят в никелевый или серебряный тигель, высушивают и осторожно озоляют, постепенно поднимая температуру печи до 600°С. После остывания тигля в пробу добавляют 1 мл 50%-ного раствора едкого натра и выпаривают на песчаной бане досуха. После этого тигель помещают на электроплитку для сплавления солей со щелочью. Сплавление ведут в течение 10-15 мин. К охлажденному плаву добавляют 0,2 г углекислого калий-натрия, до половины объема тигля дистиллированную воду и нагревают до полного растворения плава. Содержимое тигля переносят в стакан с 5 мл раствора окиси цинка, осторожно нагревают, периодически помешивая, доводят до кипения и кипятят в течение одной минуты. После охлаждения пробу переводят вместе с осадком в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор фильтруют через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата(10-15 мл). В мерную колбу на 50 мл вносят от 5 до 30 мл фильтрата, нейтрализуют по фенолфталеину уксусной кислотой 1:4, прибавляют 15 мл составного реактива, доводят водой до метки и через 1 час фотометрируют при 610 нм или с оранжевым светофильтром в кювете с толщиной слоя 20 мм при сравнении с раствором контрольной пробы. Калибровочный график строят по стандартному раствору фтористого натрия на фоне раствора контрольной пробы. Для этого в мерные колбы на 50 мл вводят аликвотную порцию раствора контрольной пробы, стандартный раствор фтористого натрия с содержанием HF от 2 до 35 мкг, нейтрализуют по фенолфталеину , добавляют 15 мл составного раствора и фотометрируют как описано ранее.

Концентрацию нерастворимых в воде фторидов (в пересчете на HF) в мг/м³ воздуха (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{q \cdot 100}{A \cdot V_{20}}, \text{ где}$$

q – количество HF , найденное по графику, мкг

A – аликвотная порция раствора, мл

I00 – общий объем пробы, мл

V_{20} – объем воздуха в л, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям.

ПРИМЕЧАНИЕ:[x)] Если при приготовлении 0,643%-ного раствора ализаринкомплексона после добавления уксусной кислоты выпадает заметный осадок, в составной реактив вводят большой объем ализаринкомплексона, молярное отношение которого к лантану должно быть равным I : I. Этот объем находят экспериментально для каждой партии ализаринкомплексона. Для этого готовят серию составных растворов с постоянной концентрацией глицерина (35 мл), буферного раствора (8 мл),лантана азотнокислого (I мл) и переменной концентрацией ализаринкомплексона(0,5; I,0; I,5; 2,0; 2,5 и 3,0 мл) и разбавляют водой до 50 мл(серия А). В мерные колбы емкостью 50 мл помещают 20 мкг фтористого водорода, I5 мл приготовленных составных растворов серии А и разбавляют водой до метки (серия В). Подобным образом готовят соответствующие растворы сравнения, не содержащие фтора. Измеряют оптическую плотность растворов серии В в кюветах толщиной I0 мм при 6I0 нм. Полученные данные используют для построения кривой насыщения, нанося по оси ординат величины оптических плотностей, а по оси абсцисс – объем раствора индикатора в мл, введенный в составной реактив серии А. Находят объем раство-

ра индикатора, при котором наблюдается максимальное значение оптической плотности. Вычисляют отношение этого объема к взятому объему раствора азотнокислого лантана. Эта величина показывает, во сколько раз больше (чем раствора азотнокислого лантана) нужно взять объем раствора ализаринкомплексона при приготовлении составного реактива.

Приложение I

Приведение объема воздуха к стандартным условиям проводят по следующей формуле:

$$V'_{20} = \frac{V_t \, (273 + 20) \cdot P}{(273 + t^\circ) \cdot 101{,}33}, \text{ где}$$

V'_t – объем воздуха, отобранный для анализа, л

P – барометрическое давление, кПа (101,33 кПа=760 мм рт.ст)

t° – температура воздуха в месте отбора пробы, $^\circ C$

Для удобства расчета V'_{20} следует пользоваться таблицей коэффициентов(приложение 2). Для приведения воздуха к стандартным условиям надо умножить V'_t на соответствующий коэффициент.

К О Э Ф Ф И Ц Е Н Т Ы

для приведения объема воздуха к стандартным условиям: температура +20°С и атмосферное давление 101,33 кПа

С	Давление Р, кПа										
	97,33	97,86	98,4	98,93	99,46	100	100,53	101,06	101,33	101,86	102,40
0	1,1582	1,1646	1,1709	1,1772	1,1836	1,1699	1,1963	1,2026	1,2058	1,2122	1,2185
6	1,1393	1,1456	1,1519	1,1581	1,1644	1,1705	1,1768	1,1831	1,1862	1,1925	1,1986
2	1,1212	1,1274	1,1336	1,1396	1,1458	1,1519	1,1581	1,1643	1,1673	1,1735	1,1795
8	1,1036	1,1097	1,1158	1,1218	1,1278	1,1338	1,1399	1,1460	1,1490	1,1551	1,1611
4	1,0866	1,0926	1,0986	1,1045	1,1105	1,1164	1,1224	1,1284	1,1313	1,1373	1,1432
0	1,0701	1,0760	1,0819	1,0877	1,0936	1,0994	1,1053	1,1112	1,1141	1,1200	1,1258
	1,0540	1,0599	1,0657	1,0714	1,0772	1,0829	1,0887	1,0945	1,0974	1,1032	1,1089
	1,0385	1,0442	1,0499	1,0556	1,0613	1,0669	1,0726	1,0784	1,0812	1,0869	1,0925
	1,0309	1,0366	1,0423	1,0477	1,0535	1,0591	1,0648	1,0705	1,0733	1,0789	1,0846
	1,0234	1,0291	1,0347	1,0402	1,0459	1,0514	1,0571	1,0627	1,0655	1,0712	1,0767
	1,0087	1,0143	1,0198	1,0253	1,0309	1,0363	1,0419	1,0475	1,0502	1,0557	1,0612
0	0,9944	0,9999	1,0054	1,0108	1,0162	1,0216	1,0272	1,0326	1,0353	1,0407	1,0462
1	0,9806	0,9860	0,9914	0,9967	1,0021	1,0074	1,0128	1,0183	1,0209	1,0263	1,0316
3	0,9671	0,9725	0,9778	0,9830	0,9884	0,9936	0,9989	1,0043	1,0069	1,0122	1,0175
0	0,9605	0,9658	0,9711	0,9763	0,9816	0,9868	0,9921	0,9974	1,0000	1,0053	1,0105
2	0,9539	0,9592	0,9645	0,9696	0,9749	0,9800	0,9853	0,9906	0,9932	0,9985	1,0036
1	0,9475	0,9527	0,9579	0,9631	0,9683	0,9735	0,9787	0,9839	0,9865	0,9917	0,9968
5	0,9412	0,9464	0,9516	0,9566	0,9618	0,9669	0,9721	0,9773	0,9799	0,9851	0,9902
5	0,9349	0,9401	0,9453	0,9503	0,9555	0,9605	0,9657	0,9708	0,9734	0,9785	0,9836
0	0,9288	0,9339	0,9391	0,9440	0,9492	0,9542	0,9594	0,9645	0,9670	0,9723	0,9772

I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2
+34	0,9I67	0,92I8	0,9268	0,93I8	0,9368	0,94I8	0,9468	0,95I9	0,9544	0,9595	0,9644
+38	0,9049	0,9099	0,9I49	0,9I98	0,9248	0,9297	0,9347	0,9397	0,942I	0,947I	0,9520

gost.e-ecolog.ru