МИНИСТЕРСТВО ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ (ВНИИГАЗ)

РУКОВОДЯЩИЙ НОРМАТИВНЫЙ ДОКУМЕНТ

Методические указания по санитарно-химическому контролю воздушной среды на содержание сернистых соединений на объектах газовой промышленности

РД 51-85-84

МОСКВА 1984

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ (ВНИИГАЗ)

СОГЛАСОВАНО

Министерство Здравоохранения СССР

Заместитель Главного государственного санитарного врача СССР

В.Е. Ковшило

"6" февраля 1984 г.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Министра газовой промышленности

А.И. Агапчев

"1" марта 1984 г.

РУКОВОДЯЩИЙ НОРМАТИВНЫЙ ДОКУМЕНТ

Методические указания по санитарно-химическому контролю воздушной среды на содержание сернистых соединений на объектах газовой промышленности

РД 51-85-84

Заместитель директора ВНИИГАЗА, к.т.н. — Р.М. Тер-Саркисов

Руководитель лаборатории стандартизации, к.х.н. — З.П. Булычев

Руководитель лаборатории газобезопасности и средств контроля — Н.С. Белов

Ответственный исполнитель, с.н.с. лаборатории газобезопасности и средств контроля, к.б.н. — С.К. Осокина

Группа Т 58

РУКОВОДЯЩИЙ НОРМАТИВНЫЙ ДОКУМЕНТ

Методические указания по санитарно-химическому контролю воздушной среды на содержание сернистых соединений на объектах газовой промышленности	РД 51 - 85 - 84 Впервые

Распоряжением Министерства газовой промышленности
от 14 марта 1984 № МА-168
срок введения установлен с 1 января 1985 г.

Настоящие методические указания являются нормативным документом по санитарно-химическому контролю воздуха на содержание сернистых соединений (сероводорода и меркаптанов) на объектах газовой промышленности и распространяются на ведомственные лаборатории, осуществляющие этот контроль.

Для охраны воздушной среды от загрязнений необходим систематический контроль за ее состоянием. Такой контроль возможен лишь при наличии методов, обеспечивающих надежное определение токсичных веществ (достаточно избирательных, чувствительных, точных), доступных практическим лабораториям.

Наряду с этим, для получения сопоставимых результатов анализа необходимо использовать определенный метод при анализе конкретного вещества.

"Методические указания по санитарно-химическому контролю воздушной среды на содержание сернистых соединений на объектах газовой промышленности" разработаны в соответствии с "Руководством по контролю загрязнения атмосферы", утвержденным Председателем Государственного комитета СССР по гидрометеорологии, контроля природной среды 15.07.1978 г. Главным государственным санитарным врачом СССР 2.07.1978 г. и с учетом отраслевых особенностей газовой промышленности.

В методических указаниях представлены основные положения по санитарно-химическому контролю воздушной среды на содержание сернистых соединений на объектах газовой отрасли, а также - методики по определению меркаптанов, сероводорода, сернистого ангидрида в воздухе рабочей зоны и в атмосферном воздухе населенных мест, прилегающих к территории объектов газовой

промышленности.

I. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВОЗДУХА РАБОЧЕЙ ЗОНЫ.

Санитарно-химический анализ воздушной среды слагается из двух последовательных этапов: отбора пробы и последующего количественного определения вещества в отобранной пробе. При этом операция отбора проб является наиболее ответственным разделом, от которого зависит точность последующего анализа. Рекомендации по отбору проб воздуха изложены в методиках по определению индивидуальных веществ (сероводорода, меркаптанов и др.), приведенных в рекомендуемом приложении 1 и 2. Условия отбора проб зависят не только от физико-химических свойств исследуемых веществ, но и от ряда других факторов (скорости аспирации воздуха, температуры его, количества и свойств поглотительной среды и др.).

Загрязнение атмосферного воздуха по сравнению с воздухом рабочей зоны отличается, как известно, более низким содержанием вредных веществ в связи с рассеиванием выбросов промышленных объектов в приземном слое.

Поэтому анализ веществ, загрязняющих атмосферный воздух возможен, как правило, только после их концентрирования. Наряду с этим, метеорологические и временные факторы оказывают существенное влияние на постоянство качественного и количественного состава атмосферных загрязнений (изменение силы и направления ветра, влияние влажности, температуры воздуха, солнечной радиации и др.) В связи с этим более правильной оценки степени загрязнения атмосферного воздуха учитывают максимально разовые концентрации, т.е. усредненные концентрации, которые имели место в точке отбора пробы на протяжении 20-30 мин., и среднесуточные концентрации, наблюдаемые в течение суток в месте отбора пробы.

Характеристики же степени загрязнения воздуха рабочей зоны основаны на изучении максимально разовых и среднесменных концентраций. Контроль загрязнения воздушной среды объектов газовой промышленности должен проводиться с учетом специфики,

влияющей в значительной степени на выбор мест и продолжительности отбора проб воздуха.

Рабочие зоны на объектах газовой промышленности расположены в основном на открытых площадках (УКПГ, скважины и т.п.). Поэтому при организации отбора проб воздуха и метода последующего анализа следует учитывать влияние факторов, которые всегда имеются в виду при контроле атмосферного воздуха. К ним относятся, например, направление ветра, влажность и температура воздуха, солнечная радиация, постоянно содержащиеся в воздухе окислители, окись углерода и др.

При контроле закрытых производственных помещений (КС и др.) организация его должна проводиться с учетом требований, предъявляемых к отбору проб и методам их последующего анализа, рекомендуемых для воздуха рабочей зоны.

I.I. ОРГАНИЗАЦИЯ ОТБОРА ПРОБ ВОЗДУХА РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Выбор места и проведение отбора проб должны осуществляться с учетом характерных производственных условий и основных технологических процессов, источников выделения вредных веществ, функционирования технологического оборудования и санитарно-технических устройств.

Места для отбора проб воздуха устанавливают во всех цехах и производственных помещениях, имеющих источники возможного выделения в воздух вредных веществ.

Выбор мест постоянного контроля за состоянием воздуха в производственных цехах и на территории промышленных предприятий, а также частота отбора проб производится работниками ведомственных лабораторий по согласованию с представителями цехов и местной санэпидстанцией (СЭС).

Места отбора проб в цехах устанавливают обычно вблизи постоянного рабочего места, на высоте 1,5 м от уровня пола, вне действия факела приточной вентиляции и не у открытых окон.

Число мест отбора проб в цехах выбирают из расчета одна точка на 200 м^2 производственной площади, но не менее одной точки на каждое производственное помещение. Если производственное помещение расположено на нескольких этажах, отбор воздуха необходимо производить на каждом.

Постоянные места отбора проб устанавливают также для анализа технологических газов, выбрасываемых в атмосферу. Обычно это делают один раз в смену. На территории промышленных объектов также выбирают несколько постоянных точек для отбора проб воздуха.

Пробы отбирают, например, с целью контроля за герметичностью технологического оборудования, характером и объемом утечек газа на устье эксплуатационных скважин трассах газопроводов, технологических установок, вблизи манифольдов на установках комплексной подготовки газа (УКПГ), около резервуаров с жидкой серой, у эстакады для погрузки серы, вблизи установок обработки производственных сточных и др. вод. В производственных помещениях компрессорных станций места для отбора проб устанавливаются около камер сгорания, галереи нагнетателей, у маслоблока, за агрегатом, у местного щита и др.

1.2. ОРГАНИЗАЦИЯ ОТБОРА ПРОБ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха населенных мест, прилегающих к территории промышленных объектов, проводятся на стационарных, а также маршрутных и передвижных (подфакельных) постах.

Стационарные посты служат для проведения систематических наблюдений. Они оборудованы специальными павильонами, предназначенными для отбора проб воздуха, метеорологических наблюдений и наблюдений за дымовыми факелами, а также для регистрации загрязнения атмосферы в том числе и с использованием автоматических газоанализаторов.

Местоположение стационарных постов необходимо выбирать совместно с представителями гидрометеорологической и санитарно-эпидемиологической служб. Ведомственные промышленные лаборатории должны выбирать места отбора проб воздуха по согласованию с указанными выше службами.

Отбор проб по маршрутным постам на автомашине должен быть организован из расчета, что за восьмичасовой рабочий день можно провести 8-10 отборов (одна автомашина может объехать 4-5 постов с учетом того, что отборы проб на каждом посту должны проводиться два раза в сутки).

Наблюдения в районе промышленных объектов (подфакельные наблюдения) проводятся с целью получения материалов по распространению вредных веществ от отдельных источников выбросов в зависимости от метеорологических условий и оценки влияния этих источников на загрязнение атмосферы.

При определении химического состава веществ, загрязняющих воздух основным видом наблюдений должен быть отбор проб воздуха на стационарных и маршрутных постах.

Санитарно-химический контроль на стационарных пунктах производится систематически путем отбора разовых проб в определенное время суток (в утренние и вечерние часы: с 8 до I0 часов - в период низкой величины инверсии и турбулентного обмена в атмосфере, с I8 до 20 часов - в период резкого падения величины турбулентности воздуха).

В случаях неблагоприятных метеорологических условий (туман, инверсия температуры и др.) отбор проб, как правило, приурачивается к этим условиям и может производиться в течение дня. Кроме разовых проб на этих же стационарных пунктах рекомендуется отбор среднесуточных проб.

Среднесуточные пробы необходимо отбирать на стационарных и подвижных точках, в зоне дыхания человека на высоте I,5 м от земли, на открытых площадках в удалении от строений.

Среднесуточные пробы рекомендуется отбирать в количестве не менее I0-I5 в сезон, причем допускается использовать один из приведенных ниже способов:

аспирация исследуемого воздуха через равные промежутки времени 4-6 раз в сутки в разные поглотительные приборы продолжительностью 20-30 мин;

аспирация исследуемого воздуха через поглотительную систему непрерывно в течение суток. Как правило, в методике дана на этот счет рекомендация.

Одновременно с отбором проб в месте отбора производятся метеорологические наблюдения:

направление ветра - по флюгеру и компасу;

температура воздуха - по сухому и влажному термометру психрометра Асмана (для определения относительной влажности).

Барометрическое давление отмечается по барометру - анероиду (или чашечному барометру) ежедневно в лаборатории.

I.3. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ОТБОРА ПРОБ

Из используемых в санитарно-химическом анализе способов отбора проб воздуха цехов и атмосферы наиболее распространен аспирационный, позволяющий улавливать микропримеси токсических веществ, заключающийся в том, что воздух "проходит" через специальные поглотительные приборы, заполненные жидкими (или твердыми) поглотительными средами, которые растворяют или вступают в химическое взаимодействие с содержащимися в воздухе микропримесями.

Быстрым и эффективным способом отбора проб является поглощение газов на пленочные сорбенты. Последние представляют стеклянную крошку (размером 3-5 мм), обработанную пленкообразующим раствором и помещенную в стеклянные трубки длиной 17-20 см и диаметром 7 мм. Сорбент находится в трубке между двумя "елочными" или перфорированными перегородками. Принцип работы сорбционной трубки основан на способности веществ взаимодействовать с пленкой вязкого сорбирующего раствора при прохождении воздуха через трубку. Сконцентрированные микропримеси элюируют соответствующими растворителями и определяют содержание конкретного вещества по методикам, представленным в приложении. Скорость аспирации воздуха при этом может достигать 20 л/мин.

Объем воздуха, отобранного для анализа, измеряется при помощи газовых счетчиков или как произведение времени отбора пробы на скорость аспирации, которая определяется при помощи реометров или ротаметров, встроенных в электроаспираторы.

2. ТРЕБОВАНИЯ К МЕТОДАМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Анализ загрязнения воздушной среды различными веществами имеет свою специфику, обусловленную, главным образом, необходимостью определения веществ, содержащихся в очень низких концентрациях. Эта задача осложнена непостоянством качественного и количественного состава загрязняющих воздух веществ, влиянием метеорологических условий и др.

Специфика анализа воздушной среды определяет и требования

к отбору проб и последующему анализу, которые полностью относятся к методикам определения сернистых соединений, предлагаемых в настоящих указаниях.

Основные требования изложены в ГОСТ (ГОСТ 12.1.005-76; 12.1.016-79; 17.2.402-81), которыми следует руководствоваться при разработке и использовании методик.

ГОСТ опреде лена эффективность концентрирования из воздуха в поглотительные приборы изучаемых веществ не ниже 95%, погрешность измерения объема отобранной пробы воздуха не более ±10%, погрешность анализа в отобранной пробе воздуха ±10%, максимальная суммарная погрешность при определении содержания вещества в воздухе ±25% во всем диапазоне измеряемых концентраций. Диапазон же измеряемых концентраций согласно ГОСТ должен быть от 0,8 ПДК до 10 ПДК исследуемого вещества в атмосферном воздухе и от 0,5 до 10 ПДК - в воздухе рабочих зон при условии продолжительности отбора проб равной 30 мин. Реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а., мерная посуда не менее 2-го класса точности. Аппаратура и приборы подлежат поверке и та ировке в установленном порядке.

При определении сернистых соединений не допускается использование посуды, вымытой хромовой смесью, т.к. даже следы серной кислоты (входящей в состав хромовой смеси), могут внести существенную ошибку в результаты количественного анализа.

3. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ

Для объективной оценки количества вещества при анализе проб возду ха проводят измерения окрашенных растворов с использованием фотоэлектроколориметра (нефелометра) или спектрофотометра. Действие фотоколориметров основано на изменении интенсивности светового потока при прохождении через раствор в зависимости от толщины слоя, степени окраски. Мерой концентрации является оптическая плотность или светопропускание раствора. Нефелометры измеряют интенсивность светового потока, рассеянного или поглощенного диспергированной фазой коллоидной системы.

Фотометрические методики определения сернистых соединений в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест,

прилегающих к объектам газовой промышленности, представлены в приложении настоящего руководящего документа (рекомендуемые приложения I и 2).

Для непрерывных измерений сернистых соединений могут быть использованы хорошо зарекомендовавшие себя газоанализаторы, в частности универсальный ленточный газоанализатор ФЛ 550ПМ, который позволяет определить в воздухе сероводород, сернистый газ и др.

Принцип действия прибора основан на фотометрировании окраски индикаторной ленты, предварительно смоченной реактивным раствором, вступающим в реакцию с анализируемым компонентом воздуха, в частности сероводородом.

В процессе взаимодействия анализируемого вещества с реактивным раствором в месте их соприкосновения образуется окрашенное пятно. Интенсивность окраски пятна пропорциональна концентрации анализируемого компонента в воздухе. По окончании цикла лента с окрашенным пятном перемещается перед рабочим фотоэлементом. В зависимости от интенсивности окраски пятна изменяется количество света, отраженного от него фотоэлемента и соответственно изменяется фототок. При неравенстве световых потоков, возникающих при появлении на ленте окрашенного пятна, на катодный повторитель поступают неравные сигналы от фотоэлементов. При помощи компенсационного двигателя схема приводится в равновесие. Показания газоанализатора фиксируются на шкале и диаграммной бумаге. Прибор работает циклично, показания газоанализатора выдаются один раз за 2,5; 5 и I0 мин. Электронный самопишущий прибор оснащен устройством для дистанционной передачи показаний прибора.

Токсические вещества, для которых разработаны составы реактивных растворов и условия определения их на газоанализаторе ФЛ550ПМ, приведены в табл. I.

Для непрерывного определения в воздухе сероводорода может быть использован также и фотоколориметрический анализатор типа ПК-2.

Принцип действия прибора основан на фотометрировании окраски индикаторной ленты, предварительно обработанной раствором ацетата свинца, который, вступая во взаимодействие с серо-

Таблица I

Составы реактивных растворов и условия определения различных веществ на приборе ФЛ550ЦМ

Анализируемый компонент	Состав реактивного раствора	Диапазон измерения мг/м³	Минимальная определяемая концентрация мг/м³
I	2	3	4
Сероводород	2г ацетата свинца в 100 мл, 1% раствора уксусной кислоты с добавлением 10 мл глицерина	0-1 0-10	0,1
Двуокись серы	2 г иодата калия, 1,36г дигидроортофосфата калия, 2,56г фосфата натрия и 15мл глицерина в 100 мл воды	0-3	2
Двуокись азота	1г анилин-2,5-дисульфокислоты, 0,5г дихлоргидратанафтилэтиленциамина и 10мл глицерина и 100 мл воды	0-5	0,5

водородом, образует сульфид свинца, вызывающего потемнение ленты.

При постоянных скоростях движения индикаторной ленты и воздуха через прибор, интенсивность потемнения ленты пропорциональна концентрации сероводорода в воздухе. Ниже приводится состав раствора (в %), используемый для пропитывания ленты.

Ацетат свинца..... 20 Уксусная кислота..... 0,2
Глицерин..... 12 Дистиллированная вода..... 67,8

Газоанализатор ФКГ-2 - стационарный автоматический непрерывно действующий самопищущий прибор. Он состоит из датчика, вторичного прибора (электронный автоматический потенциометр ЭПД), электронного реле, стабилизатора, блоков подготовки газа и побудителя расхода, состоящего из мембранного насоса и ротаметра.

При наличии сероводорода в воздухе, индикаторная лента окрашивается, а значит уменьшается световой поток, отраженный от

ленты на рабочее фотосопротивление, возникающее при этом фототоки будут неодинаковы. Таким образом, равновесие измерительной системы нарушается. Возникающий ток подается на вход усилителя вторичного прибора и реверсивного двигателя, который приходит в движение. Связанный с ним движок перемещается до момента восстановления равновесия схемы. С движком реохорда связана стрелка регистрирующего прибора.

Корпус датчика термостатирован. Он непрерывно продувается воздухом, очищенным от влаги, масла и пыли, во избежание накапливания в нем взрывоопасных концентраций посторонних компонентов, находящихся в анализируемом воздухе.

Диапазон измерения прибора (0–30) мг/м^3, основная погрешность показаний от верхнего предела шкалы ±10%, время запаздывания не более 5 мин, время прогрева прибора не более 4 ч. Прибор предназначен для работы при температуре окружающего воздуха (10–35 °С) и относительно влажности до 80%.

4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для круглосуточного анализа воздуха на содержание сероводорода и двуокиси серы хорошо зарекомендовал себя кулонометрический анализатор "Атмосфера-1". Работа прибора основана на измерении токов электродной реакции, в которую входят анализируемые вещества, являющиеся деполяризатором и непрерывно подаваемые в кулонометрическую ячейку с потоком анализируемого воздуха. Достоинство этого метода – принципиальная возможность протекания электронной реакции со 100%-ным выходом по току, что позволяет вычислить измеряемую концентрацию по закону Фарадея. Измерения характеризуются высокой чувствительностью, точностью определения, простотой, возможностью абсолютной калибровки. Сероводород и двуокись серы поглощается раствором йода в серной кислоте. Образующиеся иодид-ионы электроокисляются на измерительном электроде.

Пределы определяемых концентраций сероводорода составляют 0–0,2 мг/м^3, что позволяет широкое использование его при определении сероводорода в атмосферном воздухе территории прилегающих к объектам газовой промышленности.

ПРИЛОЖЕНИЕ I
Рекомендуемая

М Е Т О Д И К И
определения сернистых соединений в воздухе рабочей зоны на объектах газовой промышленности

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА /8/

Принцип и характеристика метода

Метод основан на улавливании сероводорода в сорбционной трубке с пленкой водно-глицериновой суспензии гидроокиси кадмия и последующей реакции образующегося сульфида кадмия с раствором диметил-п-фенилендиамина гидрохлорида в присутствии хлорида железа.

Предел обнаружения: в анализируемом объеме пробы 5 мкг, в воздухе 0,25 мг/м^3(при отборе 20 л воздуха); погрешность определения +8%.

Предельно допустимая концентрация I0 мг/м^3.

Растворы и реактивы

Тиоацетамид, ч., перекристаллизованный, 5-7 г тиоацетамида растворяют приблизительно в 30 мл горячей (90°С) воды, горячий раствор фильтруют и охлаждают, поместив стаканчик в лед (лучше в смесь льда с хлоридом натрия). Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 60-70°С. Хранят в хорошо закрытой склянке в холодильнике.

Стандартный раствор тиоацетамина (с содержанием сероводорода 50 мкг/мл). Готовят растворением 0,II03 г тиоацетамида в I л дистиллированной воды. Раствор устойчив при комнатной температуре в течение 7 дней, при хранении в холодильнике - не менее 4 мес. Рабочий стандартный раствор тиоацетамида, соответствующий содержанию сероводорода 2 мкг/мл, готовят соответствующим разбавлением исходного раствора водой. Раствор устойчив 2 сут.

Стандартный раствор сероводорода. Готовят из тиоацетамида, который количественно гидролизуется до сульфида в присутствии гидроокиси кадмия.

Кадмий уксуснокислый по ГОСТ 5824-79, ч.д.а.

Глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.д.а.

Раствор уксуснокислого кадмия и глицерина. 20 г уксуснокислого кадмия и 20 мл глицерина растворяют в I00 мл воды.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, х.ч., 5М раствор.

Кислота соляная по ГОСТ 3II8-77, х.ч., концентрированная и 2М раствор.

Диметилпарафенилендиамин гидрохлорид, ч.д.а., 0,02% раст-

вор хранят в темной склянке с притертой пробкой в холодильнике; устойчив в течение 3 мес.

елезо треххлористое по ГОСТ 4147-74, ч.д.а., 4% раствор. 14,5 мл насыщенного при 20°С раствора лорида железа (раствор над твердой фазой) помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки. Сливают равные объемы полученного раствора хлорида железа и 2М хлористоводородной кислоты. Раствор устойчив в течение длительного времени.

Составной реактив. Сливают 7 объемов раствора диметилпараенилендиамина и 1 объем раствора хлорида железа. Устойчив в течение 1 рабочего дня.

Аппаратура

Аспирационное устройство.

Трубки для отбора проб воздуха.

Трубки из стекла "Пирекс" (200х10 мм), в которые между двумя шипообразными перегородками помещено 4 мл стеклянной крошки размером 2-5 мм. Эта крошка располагается у входного отверстия трубки.

Пробирки колориметрические с пришлифованными пробками (120х15 мм).

Баня водяная.

Фотоэлектроколориметр.

Подготовка сорбционных трубок к отбору проб воздуха. Трубки промывают с помощью водоструйного насоса или резиновой груши растворами обычных моющих средств, водонапорной, затем дистиллированной водой, после чего сушат при 120-170°С.

Слой стекла в вертикально поставленной (входным отверстием вверх) трубке смачивают с помощью пипеток сначала 0,2 мл 5М раствора едкого натра, а затем 0,4 мл раствора ацетата кадмия и глицерина. С помощью груши, надетой на выходной конец трубки, распределяют суспензию кадмия по поверхности стеклянной крошки. Подготовленные к отбору проб трубки закрывают заглушками.

Отбор проб

20 л воздуха аспирируют со скоростью 2 л/мин через сорбционную трубку. При отборе пробы трубки устанавливают в вертикальном положении заполненным концом вниз и закрывают от света с помо-

щью чехла из черной бумаги. По степени окрашивания слоя сорбента можно в процессе отбора пробы визуально определять объем воздуха, необходимый для проведения анализа. Появление желтого окрашивания нижней части сорбента служит сигналом к прекращению отбора пробы.

Срок сохранения отобранных проб в закрытых заглушками трубках в темноте 2 недели.

Ход анализа

Внешние стенки трубок протирают слегка увлажненной фильтровальной бумагой и помещают в пробирку отверстием вниз. Приливают в трубку 9 мл воды и I мл составного реактива. С помощью груши, надетой на противоположный конец трубки, перемешивают содержимое пробирки, несколько раз затягивая раствор из пробирки в трубку до возможно более высокого уровня и вытесняя раствор обратно в пробирку. Через 30 мин трубку вынимают из пробирки, вытеснив из нее остатки раствора. Содержимое пробирок встряхивают и фотометрируют в кюветах с толщиной слоя 0,5 см при 675 нм по сравнению с контролем, который готовят одновременно и аналогично пробам. Шкалу стандартов готовят согласно табл. 2.

Таблица 2

Шкала стандартов для определения сероводорода

Номер стандарта	Стандартный раствор, соответствующий содержанию сероводорода, 50 мкг/мл, мл	Раствор ацетата кадмия и глицерина, мл	Дистиллированная вода, мл	Содержание сероводорода, мкг
I	0	0,4	9,0	0
2	0,I	0,4	8,9	5
3	0,2	0,4	8,8	I0
4	0,4	0,4	8,6	20
5	0,6	0,4	8,4	30
6	0,8	0,4	8,2	40
7	I,0	0,4	8,0	50

во все пробирки шкалы добавляют по 0,2 мл 5% раствора едкого натра, осторожно перемешивают содержимое и нагревают 5 мин на кипящей водяной бане. Пробирки охлаждают под струей водопроводной воды, затем в течение 10 мин в ледяной воде и добавляют по 1 мл составного реактива. Содержимое пробирок встряхивают и через 30 мин фотометрируют в условиях, описаных выше. Шкала устойчива в течение рабочего дня.

Содержание сероводорода в анализируемом объеме пробы находят по градуировочному графику, который строят по данным измерения оптической плотности растворов шкалы.

Расчет результатов анализа на стр. 49.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛ- И ЭТИЛМЕРКАПТАНА /8/

Принцип и характеристика метода

Метод основан на реакции меркаптанов с ацетатом ртути, диметилпарафенилендиамином и хлоридом железа с образованием окрашенного в красный цвет продукта реакции.

Пределы обнаружения: в анализируемом объеме раствора 1 мкг, в воздухе 0,03 мг/м^3 (при отборе 30 л воздуха): погрешность определения ±10%.

Ацетальдегид, формальдегид, метанол, акролеин, метилмеркаптопропионовый альдегид, сероводород не мешают определению; пропилбутил и амилмеркаптан мешают определению.

Предельно допустимые концентрации (мг/м^3): метилмеркаптана 0,8, этилмеркаптана 1.

Реактивы и растворы

Стандартный раствор метилмеркаптана. Готовят из меркаптида свинца путем растворения 100–200 мг в мерной колбе на 25–50 мл в этиловом спирте. Коэффициент пересчета метилмеркаптида свинца на метилмеркаптан 0,32. Соответствующим разбавлением готовят раствор, содержащий 155,8 мкг метилмеркаптида свинца, что эквивалентно 50 мкг/мл метилмеркаптана.

Стандартный раствор этилмеркаптана. Готовят из этилмеркаптана (с содержанием 50 мкг/мл) растворением в этиловом спирте. Раствор устойчив в течение 1 мес.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027-67, 1% раствор (фильтру-

кт перед употреблением);

ртуть уксуснокислая (ртутная);

0,5 % и 5% растворы.

Кадмий уксуснокислый по ГОСТ 5824-79, 20% раствор.

Глицерин по ГОСТ 6259-75, 3% раствор. Смешивают растворы ацетата кадмия и глицерина в соотношении 2:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77 (отн. плотность 1,19).

Азотная кислота по ГОСТ 4461-77, 2М раствор.

Железо трехлористое по ГОСТ 4147-74, 8% раствор.

Спирт этиловый, ректификат.

Диметилпарафенилендиамин, 0,5% раствор в концентрированной соляной кислоте (раствор А).

Железо трехлористое в растворе азотной кислоты. Сливают равные объемы 8% раствора железа трехлористого и 2М раствора азотной кислоты (раствор Б).

Реактивный раствор. Перед употреблением сливают вместе 3 объема раствора А и 1 объем раствора Б. Реактив устойчив 1 сут.

Меркаптид свинца. Пары меркаптана пропускают через раствор ацетата свинца. Раствор фильтруют через воронку Бюхнера и осадок меркаптида сушат между листами фильтровальной бумаги, а затем над хлоридом кальция.

Силикагель марки КСК (0,5-0,25 мм). Очищают от примесей трехкратным кипячением в хлористоводородной кислоте (1:1), затем отмывают дистиллированной водой до отсутствия иона и высушивают при 120°С. Далее силикагель пропитывают смесью водных растворов ацетата кадмия и глицерина и выдерживают в термостате при 80°С до полного высыхания. Сорбент сохраняется в закрытой склянке несколько месяцев.

Аппаратура и посуда

Аспирационное устройство.

Пробирки колориметрические с пришлифованными пробками.

Воронки Бюхнера.

Трубки стеклянные градуированные для отбора проб.

Фотоэлектроколориметр.

Отбор проб

30 л воздуха аспирируют через трубку, содержащую 3 мл си-

ликагеля, со скоростью 5-10 л/мин. По окончании отбора трубку закрывают заглушками.

Ход анализа

Силикагель переносят в пробирки с пришлифованными пробками и приливают последовательно по 5 мл этилового спирта и по 5 мл воды. Содержимое пробирок перемешивают и оставляют на 10 мин, периодически встряхивая. Вносят в пробирки по 1 мл 0,1М раствора хористоводородной кислоты, перемешивают и через 3-5 мин добавляют по 0,5 мл реактивного раствора. Содержимое вновь тщательно перемешивают и выдерживают 40 мин.

Окрашенный раствор фотометрируют при 290 нм в кювете с толщиной слоя 2 см относительно "холостой" пробы. В случае появления мути раствор центрифугируют или фильтруют через бумажный фильтр.

"Холостой" раствор готовят следующим образом: к 30 мл силикагеля приливают 50 мл этанола, 50 мл воды и 10 мл 0,1М соляной кислоты. После перемешивания и отстаивания раствор используют для приготовления стандартной шкалы. Стандартную шкалу с содержанием 1-50 мкг метил- или этилмеркаптана готовят согласно табл. 3

Таблица 3

Шкала стандартов для определения меркаптанов

Номер стандарта	Стандартный раствор меркаптана (50 мкг/мл), мл	Раствор "холостой" пробы	Содержание меркаптана, мкг
1	2	3	4
1	0	11,0	0
2	0,02	10,98	1,0
3	0,05	10,95	2,5
4	0,1	10,9	5,0
5	0,2	10,8	10,0
6	0,4	10,6	20,0
7	0,6	10,4	30,0
8	0,8	10,2	40,0
9	1,0	10,0	50,0

Во все пробирки шкалы добавляют по 0,5 мл реактивного раствора, перемешивают и через 40 мин фотометрируют.

Содержание меркаптанов в анализируемом объеме пробы определяют по градуировочному графику, который строят по результатам измерения оптической плотности растворов шкалы. Благодаря высокой чувствительности метод нашел применение для определения меркаптанов в атмосферном воздухе.

Расчет результатов анализа на стр. 49.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА (ДВУОКИСИ СЕРЫ) /4/

Принцип и характеристика метода

Определение основано на образовании окрашенного продукта в результате реакции сернистого ангидрида с фуксинформальдегидным реактивом.

Предел обнаружения 0,3 мкг в анализируемом объеме раствора.

Предел обнаружения в воздухе 0,6 мг/м^3 (расчетная).

Определению мешает двуокись азота.

Предельно допустимая концентрация сернистого ангидрида в воздухе I0 мг/м^3.

Реактивы и растворы

Натрий сернистокислый, безводный по ГОСТ I95-66, ч.д.а.

Стандартный раствор №I: растворяют 0,I968 г сульфата натрия в I л поглотительного раствора, I мл раствора содержит I00 мкг сернистого ангидрида.

Стандартный раствор №2: 5 мл раствора №I разбавляют до I00мл поглотительным раствором; 1мл этого раствора содержит 5 мкг сернистого ангидрида. Стандартные растворы готовят в день анализа.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233-66, х.ч.

Ртуть двухлористая по ГОСТ 4519-48.

Комплексон Ш (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) по ГОСТ I0652-63, ч.д.а.

Соляная кислота по ГОСТ 3II8-67, 0,I н. раствор.

Поглотительный раствор готовят из хлорной ртути или окиси ртути.

В первом варианте растворяют 27,2 г хлорной ртути, II,7 г хлорида натрия и 0,I г комплексона Ш в I л дистиллированной воды.

Во втором варианте 8,66 г окиси ртути, 4,68 г хлорида соляной кислоты, разбавляют в мерной колбе водой до 500 мл и оставляют на сутки. Избыток соляной кислоты нейтрализуют 0,I н. раствором едкого натра. Для этого 50 мл полученного раствора оттитровывают 0,I н. раствором едкого натра, затем к оставшимся 450 мл приливают соответствующее количество едкого натра, необходимое для нейтрализации соляной кислоты. Общий объем жидкости доводят до 900 мл дистиллированной водой. Раствор отфильтровывают через бумажный фильтр и измеряют pH раствора. Эта величина должна быть

в интервале 5,4–8,4. Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, 0,1 н. раствор.

Фуксин основной, МРТУ 6-09-5809-69. 0,65 г основного фуксина растворяют в 25 мл этилового спирта, разбавляют 100 мл дистиллированной воды, медленно при охлаждении добавляют 60 мл концентрированной серной кислоты и осторожно доводят водой до 1 л.

Кислота серная, ГОСТ 4204-66, х.ч.

Спирт этиловый, ректификат, ГОСТ 5963-67.

Фуксинформальдегидный реактив: 10 частей свежеприготовленного раствора фуксина смешивают с 1 частью 2%-ного раствора формальдегида.

Формалин.

Аппаратура

Аспирационное устройство.

Пробки колориметрические плоскодонные, диаметром 15 мм, высотой 120 мм.

Поглотительные приборы с пористой пластинкой.

Колбы мерные по ГОСТ 1770-74, вместимостью 25, 100, 1000 мл.

Пипетки по ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 2, 5, 10 мл с делениями 0,01–0,1 мл.

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Отбор проб

Воздух со скоростью 0,2 л/мин аспирируют через поглотительный прибор, содержащий 6 мл поглотительного раствора. Для определения 1/2 ПДК достаточно отобрать 1 л воздуха.

Ход анализа

В пробирку переносят 3 мл пробы, добавляют 2 мл фуксинформальдегидного реактива, перемешивают и через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора в кювете с толщиной слоя 1 см при длине волны 575 нм. Содержание сернистого ангидрида в анализируемом объеме определяют по заранее построенному калибровочному графику. Для построения графика готовят шкалу стандартов согласно табл. 4.

Таблица 4

Шкала стандартов

№ стандарта	Стандартный раствор, содержащий 5 мкг/мл	Поглотительный раствор (тетрахлормеркурат натрия), мл	Содержание сернистого ангидрида, мкг
I	2	3	4
I	0	3	0
2	0,06	2,94	0,3
3	0,I2	2,88	0,6
4	0,I8	2,82	0,9
5	0,24	2,76	I,2
6	0,30	2,70	I,5
7	0,6	2,I0	3,0
8	0,9	2,I0	4,5

Все пробирки шкалы обрабатывают аналогично пробам, измеряют оптическую плотность и строят график. Шкалой стандартов можно пользоваться для визуального определения, для чего ее готовят в колориметрических пробирках одновременно с пробами.

Расчет результатов анализа на стр. 44.

Приложение П
Рекомендуемое

МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ, ПРИЛЕГАЮЩИХ К ТЕРРИТОРИИ ОБЪЕКТОВ ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА /6/

Принцип и характеристика метода

Метод основан на образовании метиленовой сини в результате взаимодействия диметилпарафенилендиамина и хлорного железа с сульфидом кадмия, который получается в процессе поглощения сероводорода щелочным раствором комплекса кадмия с триэтаноламином. По интенсивности окраски раствора определяют количество сероводорода.

Сильные окислители, присутствующие в воздухе, занижают результаты определения. Двуокись серы при концентрациях более 10 мг/м^3 задерживает развитие окраски.

Выход метиленовой сини при анализе составляет 65% от теоретического, что учитывается при расчете результатов анализа введением коэффициента 1,54.

Метод рекомендуется для определения разовых концентраций.

Чувствительность определения 0,25 мкг в анализируемом объеме пробы.

Диапазон измеряемых концентраций составляет 0,004-0,12 мг/м^3 при отборе пробы воздуха 80 л.

Реактивы и растворы

Железо сернистое (или натрий сернистый), х.ч.

Иод, фиксанал или свежевозогнанный, 0,1 н. раствор.

Кадмий сернокислый по ГОСТ 4456-75, х.ч.

Кадмий уксуснокислый, ч.д.а .

Калий лимоннокислый по ГОСТ 5538-78, ч.д.а.

Железо хлорное по ГОСТ 4147-74, х.ч.

Диметилпарафенилендиамин, гидрохлорид, ч.д.а.

Триэтаноламин, ч.

Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, 0,1 н. раствор.

Поглотительный раствор. 5 г уксуснокислого или 4,8 г сернокислого кадмия и 1 г лимоннокислого калия растворяют в мерной колбе на 1 л в 500 мл воды, добавляют 80 г триэтаноламина (400 мл 20%-ного раствора) и доводят водой до метки. Если исходный раствор триэтаноламина имеет окраску (от желтого до темно-коричневого цвета), то его очищают. Срок хранения раствора один месяц.

Раствор хлорного железа; 50 г хлорного железа растворяют в небольшом количестве воды и доводят объем до 50 мл. Срок хранения раствора один месяц.

Диметилпарафенилендиамин, дигидрохлорид, 0,1%-ный раствор. 100 мг диметилпарафенилендиамина растворяют в 100 мл разбавленной (1:1) серной кислоты. Раствор устойчив в холодильнике несколько месяцев.

Крахмал, 0,5%-ный раствор. 0,25 г крахмала размешивают с 10 мл воды до получения равномерной взвеси. Нагревают 40 мл воды до (50-60°С), прибавляют взвесь крахмала и продолжают при постоянном перемешивании нагревать до кипения. Раствор кипятят 1 мин и охлаждают. Объем раствора доводят водой до 50 мл.

Серная кислота, 5%-ный раствор. К 100 мл воды осторожно приливают 3 мл концентрированной $H_2S\,O_4$ (пл. 1,83-1,84) и перемешивают.

Гидрат окиси натрия, 0,1 н. раствор. 4 г гидрата окиси натрия растворяют в мерной колбе в 1 л свежепрокипяченной охлажденной воды. Раствор готовят перед использованием.

Сероводород газообразный. Для получения H_2S аппарат Киппа заряжают кусочками сульфида железа диаметром 1-2 см и серной или соляной кислотой (разбавленной 1:4). Для получения сероводорода из сульфида натрия последний помещают в двугорлую склянку и медленно, по каплям, приливают из капельной воронки 5-10%-ную соляную кислоту, покачивая склянку для более равномерного смачивания. (Осторожно! Прибавление большого количества кислоты может вызвать выброс пробки!). Работать с H_2S следует только в вытяжном шкафу!

Соляная кислота, 5%-ный раствор, х.ч.

Исходный раствор сероводорода. Готовят насыщением сероводородом свежеприготовленного 0,1 н. раствора $NaOH$. Содержание H_2S в исходном растворе определяют иодометрически. Для этого в коническую колбочку на 250-200 мл вносят точно 25 мл 0,1 н. раствора иода, 10 мл 5%-ного раствора серной кислоты и 10 мл исходного раствора H_2S при постоянном перемешивании. Закрывают колбу и оставляют на 5 мин. Затем содержимое титруют 0,1 н. раствором тиосульфата до слабо-желтого окрашивания, добавляют несколько капель крахмала и продолжают титрование до полного

обесцвечивания раствора. Вычисляют среднее значение из 3 определений. Одновременно проводят контрольное титрование, для чего в 3 конические колбочки на I00–200 мл вливают точно по 25 мл 0,I н. раствора иода, I0 мл 5%-ной серной кислоты и прибавляют по I0 мл воды. Титрование проводят, как указано выше. I мл 0,Iн. раствора тиосульфата соответствует I,7043 мг сероводорода. Концентрацию сероводорода (мг/мл) в исходном растворе расчитывают по формуле:

$$H_2S = \frac{(V_1 - V_2)}{10}$$

где V_1 и V_2 – объемы 0,I н. растворов тиосульфата, пошедшие на контрольное титрование и на титрование пробы, мл; К – коэффициент пересчета, равный I,7.

Стандартный раствор с содержанием H_2S 500 мкг/мл. Готовят из исходного. Точное содержание сероводорода в приготовленном растворе определяют титрометрически, как указано выше.

Рабочий стандартный раствор с содержанием H_2S 5 мкг/мл. Готовят из стандартного сразу же после его приготовления. Для этого в мерную колбу на I00 мл наливают 70–80 мл поглотительного раствора и прибавляют по каплям при тщательном перемешивании необходимое количество стандартного раствора (содержащего 500 мкг/мл H_2S), после чего объем раствора доводят до метки поглотительным раствором. Рабочий стандартный раствор устойчив 24 ч.

Отбор проб

Для определения разовой концентрации сероводорода исследуемый воздух протягивают через поглотительный прибор Рыхтера, заполненный 5 мл поглотительного раствора со скоростью 4 л/мин в течение 20 мин. При отборе следует защищать поглотительный прибор от прямых солнечных лучей. Срок хранения отобранных проб 24ч.

Ход анализа

Уровень раствора в поглотительном приборе доводят дистиллированной водой до метки 5 мл. В поглотительный прибор приливают I мл раствора диметилпарафенилендиамина и 0,04 мл (I капля) раствора хлорного железа. Содержимое тщательно встряхивают и через 30 мин определяют оптическую плотность. Измерения производят в кюветах шириной I0 мм при длине волны 670 нм (светофильтр №9 для

ФЭК-56) относительно воды. Время от добавления последнего реактива до измерения оптической плотности для всех проб должно быть одинаковым. Одновременно проводят измерения нулевой пробы, для чего 5 мл поглотительного раствора анализируют аналогично пробам. Значение оптической плотности нулевого раствора должно быть не более 0,02.

Количество сероводорода в пробе определяют с помощью калибровочного графика по разности результатов измерений оптической плотности пробы и нулевого раствора. Анализ проб можно проводить визуально.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят серию стандартных растворов в мерных колбах емкостью I00 мл согласно табл. 5.

Таблица 5

Растворы для приготовления шкалы стандартов при определении сероводорода

Раствор	Номер стандартного раствора						
	I	2	3	4	5	6	7
Рабочий стандартный раствор (5 мкг/мл), мл	1	2	4	8	I6	24	32
Поглотительный раствор, мл	до I00 мл в каждую колбу						
Содержание H_2S в 5 мл стандартного растворе, мкг	0,25	0,5	I	2	4	6	8

Для приготовления шкалы стандартов отбирают в пробирки по 5 мл каждого стандартного раствора и проводят все операции

согласно ходу анализа. Одновременно проводят измерения оптической плотности нулевой пробы. Калибровочный график строят по средним значениям, вычисленным из результатов измерений 3-6 шкал. Расчет результатов анализа на стр. 49.

Примечание: Для очистки триэтаноламина 200 г его разводят в мерном стакане водой до I л , добавляют I2 г активированного угля (древесный осветляющий), тщательно перемешивают и оставляют на 2-3 ч. После этого раствор титруют на воронке Бюхнера с водоструйным насосом или обычным способом через фильтр "синяя лента". Фильтрат (бесцветный или со слабо-желтым оттенком) используют для приготовления поглотительного раствора. В случае необходимости операцию очистки повторяют.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛМЕРКАПТАНА /6/

Принцип и характеристика метода

Метод основан на взаимодействии меркаптида ртути, образующегося при поглощении метилмеркаптана глицериновым раствором ацетата ртути, с диметилпарафенилендиамином и хлорным железом. По интенсивности образующейся окраски определяют концентрацию метилмеркаптана.

Определению мешают другие меркаптаны, реагирующие аналогичным образом. Сероводород в количестве до 30 мкг в пробе не мешает определению, поскольку образующийся при этом сульфид ртути удаляют фильтрованием, а влияние высоких концентраций сероводорода устраняется его поглощением твердым сорбентом, содержащим арсенит натрия.

Метод рекомендуется для определения среднесуточных концентраций.

Чувствительность определения 1 мкг в анализируемом объёме пробы.

Диапазон измеряемых концентраций составляет $2,7 \cdot 10^{-5}$ - $1,4 \cdot 10^{-3}$ мг/м^3 при отборе пробы воздуха объемом 36 м^3.

Аппаратура

Сорбционная трубка для улавливания меркаптана или сероводорода представляет собой стеклянную трубку диаметром 10 мм с дырчатыми перегородками, заполненную 2 мл стеклянного порошка (размер частиц 2-3 мм).

Электроаспиратор производительностью до 25 л/мин. при разрежении 300-400 мм рт.ст., например, компрессор КМЗР .

Реактивы и растворы

Кислота азотная, конц., по ГОСТ 5.1187-72, х.ч.

Глицерин, по ГОСТ 6259-75, х.ч.

Диметилпарафенилендиамин дигидрохлорид, ч.

Железо хлорное, х.ч.

Калий гидроокись, по ГОСТ 24363-80, х.ч.

S-метилизотиомочевина сульфат, ч.

Мышьяковистый ангидрид.

Натрий гидроокись, по ГОСТ 4328-77, х.ч., 20%-ный раствор.

Ртуть (II) уксуснокислая, ч.д.а., свободная от ртути (I), 5%-ный раствор.

Свинец уксуснокислый, по ГОСТ 1027-67, х.ч.

Серная кислота, конц.(пп.1,82-1,84), по ГОСТ 4204-77,х.ч.

Уксусная кислота, ледяная, по ГОСТ 61-75, х.ч.

Раствор для обработки поглотительных трубок на метилмеркаптан. Смешивают 4 объема 5%-ного раствора ацетата ртути и 1 объем глицерина.

Арсенит натрия, 5%-ный раствор. Растворяют 5 г мышьяковистого ангидрида в 20 мл 20%-ного раствора гидроокиси натрия. Объем раствора доводят до 100 мл водой.

Раствор для обработки трубок улавливания сероводорода. Смешивают 9 объемов 5%-ного раствора арсенита натрия и 1 объем глицерина.

Азотная кислота, 2н раствор, 75,5 мл концентрированной азотной кислоты доводят водой в мерной колбе до 500 мл.

Диметилпарафенилендиамин, 0,5%-ный раствор в концентрированной соляной кислоте. Хранят в темной склянке с притертой пробкой. Раствор устойчив 6 месяцев.

Хлорное железо, 4%-ный раствор. 14,5 мл насыщенного при 20°С раствора хлорного железа (раствор над твердой фазой) помещают в мерную посуду и доводят до метки 100 мл; сливают равные объемы раствора хлорного железа и 2н. раствора азотной кислоты. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Составной реактив. Смешивают три объема 0,5%-ного раствора диметилпарафенилендиамина (п.17) и один объем 4%-ного раствора хлорного железа в склянке из темного стекла. Раствор готовят перед употреблением. Устойчив в течение одного рабочего дня.

Серная кислота, 10%-ный раствор. В стакан из термостойкого стекла вносят 100 мл воды осторожно, при постоянном перемешивании, приливают 5 мл концентрированной серной кислоты.

Ацетат свинца, 10%-ный раствор. Готовят из перекристаллизованного реактива.

Метилмеркаптид свинца. Для его получения под тягой собирают установку, состоящую из колбы Вюрца, соединенную с системой из 4 поглотителей Рыхтера. Первый поглотительный прибор запол-

нается 5-7 мл 10%-ного раствора серной кислоты, а три последующих - 5-7 мл 10%-ного раствора ацетата свинца. Выходной отвод последнего поглотительного прибора соединяют с водоструйным насосом. В колбу помещают 35 г *S*-метилизотиомочевины, приливают 50 мл 20%-ного раствора едкого натра и закрывают колбу пробкой с отверстием. При помощи водоструйного насоса через систему протягивают воздух со скоростью 100-200 мл/мин. Нагревают колбу на пламени спиртовки сначала слабо, затем до кипения. Выделяющийся при этом метилмеркаптан взаимодействует с ацетатом свинца, образуя меркаптид свинца. После окончания реакции содержимое трех последних поглотительных приборов фильтруют (в вытяжном шкафу) через воронку Бюхнера, осадок меркаптида свинца промывают холодной водой и сушат в темноте в эксикаторе над хлористым кальцием. Хранят меркаптид свинца в темной склянке с притертой пробкой в холодильнике.

Рабочий стандартный раствор. Навеску 0,0158 г метилмеркаптида свинца переносят в мерную колбу на 250 мл; смывая меркаптид водой, добавляют 12,5 мл раствора ацетата ртути, 0,25 мл ледяной уксусной кислоты и доводят водой до метки. 1 мл полученного стандартного раствора содержит 20 мкг метилмеркаптана.

Подготовка сорбционных трубок к работе

Новые трубки помещают в высокий стеклянный стакан, заливают раствором соляной кислоты (1:1) так, чтобы они полностью были погружены в раствор и кипятят в течение 10-15 мин. Затем кислоту удаляют, трубки заливают дистиллированной водой и кипятят, меняя воду 2-3 раза. После этого трубки еще 2-3 раза промывают дистиллированной водой при помощи резиновой груши и сушат их при температуре 100-200°С. После анализа трубки промывают, как указано выше, дистиллированной водой.

Подготовка трубки для поглощения меркаптана. В чистую сухую трубку засасывают при помощи груши раствор, содержащий ацетат ртути и глицерин, так, чтобы он смочил слой стеклянных гранул, затем тщательно выдувают излишек этого раствора. Пропитанные трубки оставляют в течение суток в вертикальном положении для стекания излишка раствора, а затем тщательно выти-

рают фильтровальной бумагой.

Подготовка трубки для поглощения сероводорода. Трубки обрабатывают раствором, содержащим арсенит натрия и глицерин, как описано выше.

Подготовленные трубки помещают в нумерованные пробирки или полиэтиленовые мешочки и транспортируют к месту отбора проб. Срок хранения пропитанных трубок в темном месте не более недели.

Отбор проб

Для определения среднесуточной концентрации метилмеркаптана исследуемый воздух протягивают через две последовательно соединенные трубки, предназначенные для поглощения сероводорода и метилмеркаптана, со скоростью 15-25 л/мин (рис. 1) в течение суток. При отборе пробы устанавливают в вертикальном положении заполненным концом вниз и закрывают от света с помощью чехла из черной бумаги. Во время отбора проб через каждые 12 ч. трубки разъединяют и заменяют трубку для поглощения сероводорода новой. Допустимый срок хранения отобранных проб в темноте в герметичной упаковке 7 дней.

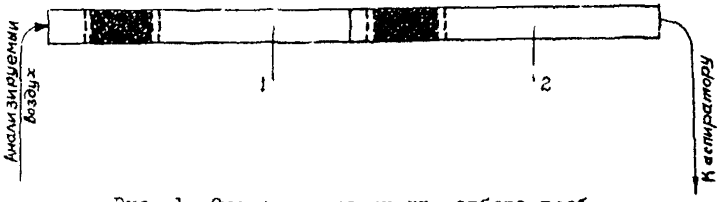


Рис. 1. Схема установки для отбора проб воздуха на метилмеркаптан
- сорбционная трубка для задержания сероводорода,
- сорбционная трубка для улавливания метилмеркаптана

Ход анализа

Перед анализом внешние стенки сорбционной трубки для меркаптана протирают слегка увлажненной фильтровальной бумагой, затем сухой и помещают в пробирку высотой 18 см входным отверстием вниз. Пробу смывают 9 мл воды с помощью пипетки, кончик

которой касается внутреннего края стенки трубки и перемещается по окружности. Приливают 0,5 мл составного реактива и поднимают трубку над уровнем жидкости. Затем, не вынимая ее из пробирки, при помощи резиновой груши вытесняют раствор из трубки в пробирку. Еще раз погружают трубку в пробирку с раствором и с помощью груши несколько раз перемешивают раствор, затягивая его из пробирки в трубку (раствор не должен попадать в грушу). Трубку оставляют в пробирке на 40-60 мин., после чего повторяют операцию перемешивания, поднимают трубку над уровнем жидкости, не вынимая ее из пробирки, при помощи резиновой груши вытесняют раствор из трубки в пробирку. Если раствор окажется мутным, то его центрифугируют или фильтруют. Затем измеряют оптическую плотность раствора в кювете шириной 20 мм при длине волны 496 нм (светофильтр № 5 для ФЭК-56) относительно воды. Время от добавления составного реактива до измерения оптической плотности для всех проб должно быть одинаковым. Одновременно с анализом проб готовят нулевой раствор. Для этого трубку, подготовленную для отбора пробы, помещают в пробирку, сливают 9 мл воды и проводят все операции согласно ходу анализа. Количество метилмеркаптана в пробе определяют с помощью калибровочного графика по разности результатов измерений оптической плотности растворов пробы и нулевого.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят серию стандартных растворов в пробирках на 15 мл, для чего в каждую пробирку вливают по 0,5 мл раствора для обработки поглотительных трубок, рабочий стандартный раствор согласно табл.6, затем доливают до 9,5 мл водой и тщательно перемешивают. Далее проводят все операции согласно ходу анализа.

Калибровочный график строят по средним значениям, вычисленным из результатов измерений 3-5 шкал. Расчет результатов анализа на стр. 49.

Таблица 6

Шкала стандартов для определения метилмеркаптана

Раствор	Номер стандартного раствора									
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	IO
Рабочий стандартный раствор (20 мкг/мл), мл	0	0,05	0,I	0,2	0,4	0,6	I,0	I,5	2,0	2,5
Вода, мл	9,0	8,95	8,9	8,8	8,6	8,4	8,0	7,5	7,0	6,5
Содержание метилмеркаптана в 9 мл стандартного раствора, мкг	0	I	2	4	8	I2	20	30	40	50

Примечание. Для проверки ацетата ртути на содержание ртути к 3 мл 5%-ного раствора уксуснокислой ртути добавляют 3 мл концентрированной солиой кислоты. При появлении небольшой мути к раствору ацетата ртути добавляют несколько капель насыщенного раствора хлористого натрия и образовавшийся осадок отфильтровывают. В случае появления значительного осадка реактив не следует использовать.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ СЕРЫ

Принцип и характеристика метода

Метод основан на взаимодействии дихлорсульфитомеркурата, образующегося в процессе поглощения двуокиси серы раствором тетрахлормеркурата натрия, с формальдегидом и парарозанилином или фуксином. Образующееся при этом соединение окрашивает раствор в красно-фиолетовый цвет, по интенсивности которого определяют содержание двуокиси серы.

Определению мешают окислы азота, озон и соли некоторых тяжелых металлов. Влияние окислов азота устраняется добавлением сульфаминовой кислоты, озона - выдерживанием пробы перед фотометрированием, солей тяжелых металлов - добавлением трилона Б и фосфорной кислоты.

Метод рекомендуется для обследования районов с малым содержанием двуокиси серы в атмосфере и для проведения научно-исследовательских работ.

Чувствительность определения 0,1 мкг в анализируемом объеме пробы.

Диапазон измеряемых концентраций составляет 0,003 -0,2 мг/м^3 при отборе пробы объемом 40 л.

Отбор проб с использованием пропитанного твердого носителя исключает опасность отравления поглотительным раствором, позволяет работать при отрицательных температурах и уменьшает погрешность анализа.

Аппаратура

Сорбционные трубки с двумя перфорированными перегородками, между которыми помещается 1 мл стеклянного порошка (фракция 1-2 мм).

Реактивы и растворы

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, х.ч.

Иод, фиксанал или иод кристаллический, ч.д.а. и калий иодистый х.ч.

Крахмал для иодометрии по ГОСТ 10163-76

Натрий сернистокислый безводный по ГОСТ 195-77, ч.д.а.

Натрий сернистокислый пиро по ГОСТ 10575-76, ч.д.а.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199-78, ч.

Окись ртути (желтая или красная) по ГОСТ 5230-74, ч.д.а.

Пararозанилин гидрохлорид, ч.

Соляная кислота, конц. (пл.1.18) по ГОСТ 3118-77, х.ч.

Сульфаминовая кислота по ГОСТ 5821 - 78, х.ч.

Тиосульфат натрия, фиксанал или натрий серноватистокислый, ч.д.а., калий иодноватокислый, х.ч., высушенный при 180°С., натрий углекислый, х.ч.

Трилон Б (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), х.ч.

Формальдегид

Фосфорная кислота орто (пл. 1,7), х.ч.

Фуксин основной (для фуксиносернистой кислоты). ч.д.а.

Хлористый натрий по ГОСТ 4233-77, х.ч.

Этиленгликоль по ГОСТ 10164-75, ч.д.а.

Поглотительный раствор, 0,04 М раствор тетрахлормеркурата (ТХМ) натрия, 8,7 г окиси ртути, 4,68 г хлорида натрия и 0,07 г трилона Б растворяют при легком нагревании в 9 мл 10 н. соляной кислоты. Переносят раствор в мерную колбу на 1 л, добавляют примерно 800 мл воды, медленно, при помешивании, добавляют 124 мл 0,1 н. раствора гидрата окиси натрия и доводят до метки водой. Раствор оставляют на сутки и в случае выпадения осадка фильтруют. Проверяют pH раствора, который должен быть в пределах 5,4-6,4. В случае необходимости pH доводят до нужного значения 0,1 н. раствором гидрата окиси натрия или соляной кислоты. Срок хранения раствора не более 6 месяцев (осторожно, раствор ядовит!).

Сульфаминовая кислота, 0,6%-ный раствор. Растворяют 0,6 г сульфаминовой кислоты в 100 мл воды; раствор сохраняется не более 2 дней.

Формальдегид, 0,2%-ный раствор. 0,5 мл 40%-ного раствора формальдегида разбавляют до 100 мл дистиллированной водой в мерной колбе. Раствор готовят перед использованием (см. примечание 3).

Фосфорная кислота, 3 М раствор. 205 мл концентрированной фосфорной кислоты растворяют в 1 л воды.

Соляная кислота, I н. раствор. 86 мл концентрированной соляной кислоты доводят водой до I л.

Исходный раствор пararозанилина (или фуксина), 0,2%-ный раствор. 0,2 г пararозанилина (или фуксина) растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в I н. растворе HCl.

Рабочий раствор пararозанилина (или фуксина). В мерную колбу емкостью 250 мл приливают 200 мл 3 М раствора фосфорной кислоты, 20 мл исходного раствора пararозанилина (или фуксина) и доводят объем до метки водой. В темноте при комнатной температуре в хорошо закрытой посуде раствор устойчив 6 месяцев.

Крахмал, 0,2%-ный раствор. Растирают 0,4 г растворимого крахмала и 0,002 г. иодной ртути с небольшим количеством воды и полученную пасту медленно добавляют к 200 мл горячей воды; продолжают нагревание до получения прозрачного раствора, затем охлаждают. Раствор хранят закрытым в стеклянном сосуде.

Иод, 0,I н. раствор. Готовят из фиксанала или навески, для чего в мерной колбе емкостью I л растворяют 40 г иодистого калия в 25 мл воды, затем вносят I2,7 г кристаллического (свежевозогнанного) иода. После растворения иода объем раствора доводят до I л водой.

Иод, 0,0I н. раствор. Готовят I0-кратным разбавлением 0,I н. раствора иода.

Тиосульфат натрия, 0,I н. раствор. Готовят из фиксанала или навески, для чего в мерной колбе емкостью I л растворяют 25 г тиосульфата натрия в свежепрокипяченной воде, защищенной от воздействия CO_2, к раствору добавляют 0,I г карбоната натрия и доводят объем до метки. На следующий день определяют титр раствора по иодату калия. Для этого I,5 г высушенного KIO_3 растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл. 50 мл этого раствора переносят в коническую колбу с притертой пробкой, прибавляют 2 г иодистого калия KI и I0 мл разведенной (I:I0) соляной кислоты. Колбу закрывают пробкой и через 5 мин титруют раствором тиосульфата до появления слабожелтой окраски. Затем прибавляют 5 мл раствора крахмала и титруют до исчезновения голубой окраски. Нормальность тиосульфата рассчитывают по формуле:

$$H = 2{,}8\frac{a}{y},$$

где а - навеска иодата калия, мг; У - объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование, мл; 2,8 - коэффициент, рассчитанный по формуле:

$$\frac{0{,}1\ (\text{нормальность иода})}{35{,}67\ (\text{грамм-эквивалент } KIO_3)} \cdot 1000 = 2{,}8$$

Тиосульфат натрия, 0,01 н. раствор. Готовят 10-кратным разбавлением 0,1 н. раствора тиосульфата натрия предварительно прокипяченной водой, защищенной от CO_2.

Исходный стандартный раствор. Растворяют 0,4 г сульфата натрия или 0,3 г пиросульфата натрия в 500 мл предварительно прокипяченной дистиллированной воды. Этот раствор соответствует содержанию от 320 до 400 мкг SO_2 в 1 мл. Точное содержание определяют иодометрически. Для этого в колбы емкостью 500 мл вносят по 50 мл точно отмеренного раствора иода. В одну из колб (контрольную) прибавляют 25 мл воды, а в другую - 25 мл исходного раствора сульфита натрия. Колбы закрывают пробками и через 5 мин. титруют 0,01 н. раствором тиосульфата. Содержание сернистого газа (мкг/мл) в исходном растворе рассчитывают по формуле:

$$\frac{(У_1 - У_2) \cdot н \cdot 8}{У}$$

где: $У_1$, $У_2$ - объемы растворов тиосульфата, израсходованные при контрольном титровании и при титровании стандартного раствора соответственно, мл; н. - нормальность раствора тиосульфата, г-экв./л; э. - микроэквивалент SO_2, равный 32,0 мкг; У - объем раствора сульфита, взятый для титрования, мл.

Рабочий стандартный раствор сульфата с содержанием сернистого газа 10 мкг в 1 мл. Готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора поглотительным раствором. Раствор устойчив в течение 30 дней при хранении его в холодильнике.

Раствор для пропитки сорбента. В колбе на 100 мл растворяют 1,6 г уксуснокислого натрия в поглотительном растворе (0,04М раствор ТХМ натрия), добавляют 15 мл этиленгликоля и

доводят объем до метки поглотительным раствором. Раствор устойчив в течение 6 месяцев. (Раствор ядовит!).

Подготовка сорбционных трубок к работе

Новые трубки предварительно моют следующим образом: помещают трубки в высокий стеклянный стакан, заливают раствором соляной кислоты (1:1) так, чтобы трубки полностью были погружены в раствор, и кипятят в течение 10-15 мин. Далее трубки промывают и кипятят в дистиллированной воде. Эту операцию повторяют 2-3 раза, каждый раз меняя дистиллированную воду. Затем при помощи резиновой груши трубки промывают дистиллированной водой еще 2-3 раза и сушат при температуре 100-120°С . Использованные для анализа трубки промывают, как указано выше, но без добавления концентрированной HCl .

Пропитка трубок: в чистую сухую трубку засасывают при помощи резиновой груши раствор для пропитки так, чтобы он смочил слой стеклянных гранул, затем тщательно выдувают излишек этого раствора. Обработанные раствором трубки оставляют на 24 ч. в вертикальном положении для стекания излишка пропитывающего раствора и тщательно вытирают снаружи фильтровальной бумагой. После этого трубки помещают по отдельности в стеклянные нумерованные пробирки или полиэтиленовые мешочки и транспортируют к месту отбора проб. Срок хранения пропитанных трубок один месяц.

Отбор проб

Для определения разовой концентрации SO_2 исследуемый воздух протягивают через поглотительный прибор Рыхтера, содержащий 6 мл поглотительного раствора или через сорбционную трубку, обработанную щелочным раствором ТХМ натрия, со скоростью 2 л/мин. в течение 20 мин. При отборе проб сорбционная трубка должна находиться в вертикальном положении заполненным концом вниз. Перед трубкой помещают патрон с фильтром АФА-В-10 для задержания пыли. Поглотительные приборы необходимо защищать от света экраном из черной бумаги.

Срок хранения отобранных проб в холодильнике не более 5 дней, без холодильника - 1-2 дня.

Ход анализа

При отборе проб в жидкостные поглотительные приборы дово-

дят уровень раствора в поглотительном приборе водой до метки (6 мл). Переводят жидкость из поглотительного прибора в пробирку и отбирают 5 мл раствора для анализа. К 5 мл каждой пробы добавляют по 0,2 мл сульфаминовой кислоты, встряхивают и оставляют на 10 мин. для разрушения нитритов и окислов азота. Затем приливают точно по 0,4 мл формальдегида и по 1 мл раствора пararозанилина или фуксина. Одновременно проводят измерения нулевой пробы, для чего 5 мл поглотительного раствора анализируют аналогично пробе.

Содержимое пробирок тщательно встряхивают и через 30 мин. оп[redacted]яют оптическую плотность растворов в кюветах шириной 10 мм при длине волны 575 нм (светофильтр № 7 для ФЭК-56) относительно воды. Время от добавления последнего реактива до измерения оптической плотности для всех проб должно быть одинаковым.

При отборе проб в сорбционные трубки их помещают в стеклянные пробирки и заливают 6 мл дистиллированной воды. Путем нескольких прокачиваний при помощи резиновой груши переводят пробу в раствор. Трубку удаляют, а из пробирки отбирают 5 мл раствора для анализа.

Оптическую плотность нулевого раствора определяют следующим образом. Обработанную, как указано выше, трубку помещают в пробирку, заливают 6 мл дистиллированной воды и несколько раз прокачивают воду при помощи резиновой груши. Затем трубку снимают и отбирают из пробирки 5 мл раствора для анализа. Анализируют, как указано выше. Значение оптической плотности нулевого раствора должно быть не более 0,030 . Если она превышает это значение, необходимо провести дополнительную очистку фуксина (см. примечание 2).

Количество двуокиси серы в пробе определяют с помощью калибровочного графика по разности результатов измерений оптической плотности растворов пробы и нулевого.

Калибровочный график

I. Для построения калибровочного графика готовят серию стандартных растворов в мерных колбах емкостью 100 мл согласно табл. 7 и тщательно перемешивают. Для приготовления шкалы стандартов по 5 мл каждого стандарта переносят в пробирки и прово-

дят все операции согласно ходу анализа. Одновременно измеряют оптическую плотность нулевой пробы. Для большей точности измерений при построении калибровочного графика пробирки желательно термостатировать при температуре 20-25°С . Температура при калибровке и анализе не должна отличаться более, чем на 2°С

Таблица 7

Растворы для приготовления шкалы стандартов при определении двуокиси серы

Раствор	Номер стандартного раствора						
	I	2	3	4	5	6	7
Рабочий стандартный раствор (I0 мкг/мл), мл	0,2	I	2	4	8	I2	I6
Поглотительный раствор, мл	До I00 мл в каждую колбу						
Содержание двуокиси серы в 5мл стандартного раствора, мкг	0,I	0,5	I,0	2,0	4,0	6,0	8,0

Калибровочный график строят по средним значениям, вычисленным из результатов измерений 3-5 шкал. Проверку графика следует проводить при смене партии реактива, но не реже одного раза в месяц.

2. Для построения калибровочного графика при отборе проб в сорбционные трубки готовят серию стандартных растворов в мерных колбах емкостью I00 мл. В каждую колбу вносят по I,7 мл раствора для пропитки сорбента, рабочий стандартный раствор согласно табл., доливают до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Остальные операции проводят так, как указано выше. Расчет результатов анализа на стр.49 .

Примечания. Присутствие сульфит-ионов в дистиллированной воде определяют следующим образом. К 5 мл воды добавляют 0,2 мл сульфаминовой кислоты; после встряхивания через I0 мин. приливают 0,4 мл формальдегида и I мл раствора очищенного фуксина или пararозанилина. Далее выполняют все операции согласно ходу анализа. Значение оптической плотности должно быть не более 0,30 .

2. Очистка фуксина. Для этой цели используют *н* -бутиловый спирт (бутанол), не содержащий окислителей, что проверяют добавлением к 20 мл бутанола 5 мл 20%-ного раствора иодистого калия.

Если после встряхивания смесь бутанол окрашивается в желтый цвет, он не пригоден для работы. Для очистки 0,1 г фуксина растворяют в 50 мл 0,1 н. раствора HCl, насыщенного бутанолом. Последнее достигают энергичным встряхиванием в делительной воронке равных объемов кислоты и бутанола. Раствор фуксина переносят в чистую делительную воронку и добавляют 50 мл бутанола, насыщенного 0,1 н. раствором кислоты. При встряхивании содержимого воронки вещества, загрязняющие фуксин, переходят в органическую фазу, окрашивая ее в фиолетовый цвет. После разделения слоев водный раствор фуксина переносят в чистую делительную воронку и повторяют экстракцию с 20 мл чистого насыщенного кислотой бутанола. Экстракцию повторяют еще 3 раза, добавляя по 10 мл бутанола каждый раз. При этом последняя порция бутанола должна быть бесцветной. Затем водный раствор фуксина фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят объем раствора до метки 1 н. раствором HCl. Этот исходный раствор должен быть окрашен в красновато-желтый цвет. Если после 5-кратной экстракции бутанол продолжает окрашиваться в фиолетовый цвет, данная партия фуксина не пригодна для анализа.

3. Приготовлению 0,2%-ного раствора формальдегида предшествует определение содержания формальдегида в формалине. Для этого в мерную колбу емкостью 500 мл вносят 10 мл формалина и доводят объем до метки водой. После тщательного перемешивания 5 мл раствора переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 40 мл 0,1 н. раствора иода (по каплям), 30%-ный раствор едкого натра до бледно-желтой окраски. Колбу закрывают пробкой и помещают на 10 мин. в темное место, после чего осторожно прибавляют 5 мл соляной кислоты (разведения 1:5) и вновь оставляют на 10 мин. в темном месте. Далее в колбу вносят 100 - 150 мл воды и оттитровывают избыток иода раствором тиосульфата натрия. Одновременно делают контрольное титрование, в котором вместо раствора формальдегида берут 5 мл воды. Затем рассчитывают концентрацию формальдегида. Если на контрольное титрование 40 мл 0,1 н. раствора иода израсходовано 40 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, а на титрование пробы - 14 мл, то с 5 мл раствора формальдегида вступило в реакцию 40 - 14 = 26 мл раствора иода. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 1,5 мг формальдегида. Следовательно, в 5 мл разбавленного раствора формалина содержится 1,5 × 26 = 39 мг формальдегида, а в 500 мл (т.е. в 10 мл неразбавленного формалина - 3,9 г. Таким образом, в 100 мл формалина содержится 39 г формальдегида.

РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛМЕРКАПТАНА И СЕРОВОДОРОДА

Принцип и характеристика метода

Метод основан на улавливании метилмеркаптана и сероводорода в сорбционной трубке с пленкой суспензии гидроокиси кадми, ацетата кадмия и глицерина, элюировании образующихся меркаптида и сульфида кадмия водой, реакции их с диметилпарафенилендиамином гидрохлоридом и фотометрировании окрашенного раствора при 496 и 675 нм.

Метод позволяет раздельно определять до 70 мкг метилмеркаптана и до IO мкг сероводорода в анализируемой пробе. При содержании сероводорода выше IO мкг определение меркаптана становится невозможным.

Предел обнаружения: в анализируемой пробе I мкг метилмеркаптана и 0,2 мкг сероводорода: в воздухе (мг/м^3) - 0,05 и 0,0I соответственно (при отборе 20 л воздуха); погрешность определения ± 5%.

Диапазон измеряемых концентраций (мг/м^3): метилмеркаптана 0,05-3,5, сероводорода 0,0I-0,5.

Определению мешает этил-, пропил-, бутилмеркаптан и другие гомологи; не мешают диметилдисульфид, диметилсульфид, фенол, скипидар.

Реактивы и растворы

Все реактивы готовят на дистиллированной воде, не содержащей ионов тяжелых металлов.

Ацетат ртути, 5% раствор. Для предотвращения гидролиза при хранении раствора его подкисляют несколькими каплями ледяной уксусной кислоты.

Ацетат кадмия.

Ацетат свинца, I0% раствор.

Кислота хлористоводородная, концентрированная и 2М раствор

Кислота серная, I0% раствор.

Натрий едкий, 20% и 5М растворы.

Глицерин

Рествор ацетата кадмия и глицерина. 20 г ацетата кадмия и 20 мл глицерина растворяют в I00 мл воды.

Хлорид железа, 4% раствор. I4,5 мл насыщенного при 20°С раствора хлорида железа (над твердой фазой) доводят в мерной колбе до I00 мл водой. Смешивают равные объемы полученного раствора и 2М хлористоводородной кислоты.

Диметилпарафенилендиамин гидрохлорид, 0,2 М раствор в концентрированной хлористоводородной кислоте.

Составной реактив. Смешивают 7 объемов раствора диметилпарафенилендиамина и I объем раствора хлорида железа, устойчив 6 ч.

S - метилизотиомочевины сульфат.

Метилмеркаптид свинца. Для его получения в вытяжном шкафу собирают установку, состоящую из колбы Вюрца, отводная трубка которой соединена с системой из 4 поглотительных сосудов Рыхтера. Первый сосуд заполняют 5 мл I0% раствора серной кислоты, а три последующих - 5-7 мл I0%-ного раствора ацетата свинца. Выходной отвод последнего поглотительного сосуда соединяют с водоструйным насосом. В колбу помещают 70 г сульфата S-метилизотиомочевины, приливают I00 мл 20%-ного раствора едкого натра и неплотно прикрывают колбу пробкой. При помощи водоструйного насоса через систему протягивают воздух со скоростью I00-200 мл/м. Нагревают колбу на пламени спиртовки сначала слабо, затем до кипения. Выделяющийся из колбы метилмеркаптан поглощается ацетатом свинца с образованием метилмеркаптида. После окончания реакции содержимое трех последних поглотительных сосудов фильтруют на воронке Бюхнера (в вытяжном шкафу), осадок промывают холодной водой и сушат в темном месте в вакуум-эксикаторе над хлоридом кальция. Хранят метилмеркаптид свинца в темной склянке с притертой пробкой в холодильнике.

Стандартный раствор метилмеркаптида свинца (соответствующий содержанию метилмеркаптана, 500 мкг/мл). 0,1567 г метилмеркаптида свинца растворяют в 5% растворе ацетата ртути в мерной колбе вместимостью I00 мл. Раствор сохраняется в холодильнике не менее 3 мес. Стандартный раствор метилмеркаптида свинца (соответствующий содержанию метилмеркаптана I0 мкг/мл). Готовят соответствующим разбавлением основного раствора дистиллированной водой.

Тиоацетамид, перекристаллизованный. 5,7 г тиоацетамида растворяют приблизительно в 30 мл горячей (90°С) воды, раствор фильтруют и охлаждают, поместив стаканчик в ледяную баню.

Кристаллический осадок отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 60-80°С в течение 2-3 часов. Хранят в хорошо закрытой склянке в холодильнике.

Стандартный раствор тиоацетамида (соответствующий содержанию сероводорода 100 мкг/мл). Готовят растворением 0,22 г тиоацетамида в 1 л дистиллированной воды. Раствор устойчив при комнатной температуре в течение 7 дней, при хранении в холодильнике - не менее 4 месяцев. Стандартный раствор (соответствующий содержанию сероводорода 2 мкг/мл) готовят соответствующим разбавлением основного раствора водой, устойчив 2 суток.

Аппаратура

Аспирационное устройство. Фотоэлектроколориметр. Трубки сорбционные для отбора проб и их подготовка: трубки промывают с помощью водоструйного насоса или резиновой груши растворами обычных моющих средств, водопроводной, затем дистиллированной водой, после чего сушат при 120-170°С .

Слой стекла в вертикально поставленной (входным отверстием вверх) трубке смачивают с помощью пипеток сначала 0,2 мл 5М раствора едкого натра, а затем 0,4 мл раствора ацетата кадмия и глицерина. С помощью груши, надетой на выходной конец трубки, распределяют суспензию гидроокиси кадмия по поверхности стеклянной крошки. Подготовленные к отбору проб трубки закрывают заглушками. Трубки можно хранить несколько дней.

Поглотительные сосуды Рыхтера, колбы Вюрца, воронки Бюхнера пробирки с приплифованными пробками (16Ох16). Баня водяная.

Отбор проб

20 л воздуха со скоростью 2-5 л/мин аспирируют через систему из двух трубок расположенных вертикально входным отверстием вниз. В процессе отбора проб трубки защищают от света чехлами из черной бумаги или фольги.

При анализе атмосферного воздуха отбирают до 300 л воздуха со скоростью 10-15 л/мин.

Ход анализа

Сорбционные трубки анализируют отдельно. Извлечение веществ из трубок производят следующим образом: внешние стенки трубок

протирают слегка увлажненной фильтровальной бумагой и помещают в пробирку входным отверстием вниз. Приливают в трубку 9 мл воды и I мл составного реактива. С помощью груши, надетой на противоположный конец трубки, перемешивают содержимое пробирки, несколько раз затягивая раствор из пробирки в трубку до возможно более высокого уровня и вытесняя раствор обратно в пробирку. Через 30 мин. трубку вынимают из пробирки, вытеснив из нее остатки раствора. Содержимое пробирок встряхивают и фотометрируют (определение сероводорода). Оптическую плотность раствора измеряют в кювете с толщиной слоя 2 см при 496 нм (светофильтр № 5) и при 675 нм (светофильтр № 9) относительно контрольного раствора.

Количество метилмеркаптана и сероводорода в растворе находят по калибровочным графикам. Для построения калибровочного графика для метилмеркаптана строят шкалу стандартов согласно табл. 8 .

Таблица 8

Шкала стандартов для определения метилмеркаптанов

Номер стандарта	Стандартный раствор метилмеркаптана (I0 мкг/мл), мл	Дистиллированная вода, мл	Содержание метилмеркаптана, мкг
I	0	9,0	0
2	0,I	8,9	I
3	0,2	8,8	2
4	0,5	8,5	5
5	I,0	8,0	I0
6	2,0	7,0	20
7	3,0	6,0	30
8	4,0	5,0	40
9	5,0	4,0	50
I0	7,0	2,0	70

Далее во все пробирки шкалы добавляют по 0,4 мл раствора ацетата кадмия и глицерина, по 0,2 мл 5 М раствора едкого натра и по I мл составного реактива. Растворы тщательно перемешивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность при 496 нм в кювете с толщиной слоя 2 см относительно контрольного раствора.

Для построения калибровочного графика при определении сероводорода строят шкалу стандартов согласно табл.

Таблица 9

Шкала стандартов для определения сероводорода

Номер стандарта	Стандартный раствор сероводорода (2 мкг/мл), мл	Дистиллированная вода, мл	Содержание сероводорода, мкг
I	0	9,0	0
2	0,I	8,9	0,2
3	0,2	8,8	0,4
4	0,5	8,5	I,0
5	I,0	8,0	2,0
6	2,0	7,0	4,0
7	3,0	6,0	6,0
8	4,0	5,0	8,0
9	5,0	4,0	I0,0

Во все пробирки шкалы добавляют по 0,4 мл раствора ацетата кадмия и глицерина и по 0,2 мл 5 М раствора едкого натра. Перемешивают и помещают на 5 мин в кипящую водяную баню. Пробирки охлаждают сначала под струей водопроводной воды, затем в течение I0 мин в воде со льдом. Добавляют по I мл составного реактива и встряхивают в течение I мин. Через 30 мин измеряют оптическую плотность растворов при двух длинах волн: 675 нм (светофильтр № 9) и 496 нм (светофильтр № 5) относительно контрольного раствора. Окраска устойчива в течение рабочего дня. Строят два графика: при 675 нм и 496 нм. Необходимость построения двух калибровочных графиков для сероводорода связан с тем, что продукт взаимодействия диметилпарафенилендиамина с сероводородом

($\lambda_{макс}$ = 675 нм) частично поглощает свет при 496 нм. Это поглощение учитывается затем при расчете содержания метилмеркаптана.

Оптическую плотность растворов пробы, измеренную при 675нм, условно можно обозначить D_{675}, а при 496 нм - D_{496}. Содержание сероводорода в пробе определяют по графику (λ = 675 нм). Зная содержание сероводорода, по графику (λ = 496 нм) находят вэличину оптической плотности, измеренной при 496 нм. Разность составляет значение оптической плотности за счет метилмеркаптана, содержание которого находят по графику, построенному согласно табл. (при 496 нм).

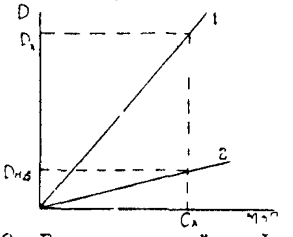


Рис.2. Градуировочный график для определения сероводорода.

По оси абсцисс-содержание сероводорода, мкг; по оси ординат-оптическая плотность. 1-при 675нм; 2-при 496нм.

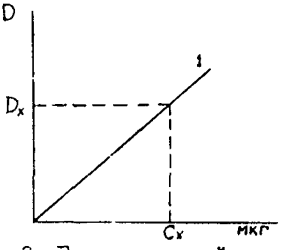


Рис.3. Градуировочный график для определения метилмеркаптана при 496 нм.

По оси абсцисс-содержание метилмеркаптана, мкг; по оси -ординат-оптическая плотность.

В тех случаях, когда содержание сероводорода в анализируемом объеме пробы превышает 10 мкг, измерение метилмеркаптана становится невозможным и в ней определяют только сероводород. С этой целью пробы фотометрируют в кюветах с толщиной слоя 0,5 см и определяют содержание сероводорода по калибровочному графику, построенному в интервале концентрации 5-50 мкг.

Расчет. Концентрации метилмеркаптана и сероводорода ($мг/м^3$) вычисляют по формулам:

$$X_{мм} = \frac{G_{мм}}{V_{20}} \quad (87) \quad ; \qquad X_{H_2S} = \frac{G_{H_2S}}{V_{20}},$$

где $G_{мм}$ – количество метилмеркаптана, найденное по графику, мкг,

G_{H_2S} – количество сероводорода, найденное по графику, мкг,

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

РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ АНАЛИЗА

Для получения сравнимых результатов объем воздуха, протянутого через поглотительные приборы или фильтры, приводят к нормальным условиям: температуре 0°С и давлению 760 мм рт. ст. (таблица 10). В случае когда t и p являются промежуточными между двумя приведенными в таблице значениями, для них принимают среднюю величину (точность приведенных значений в таблице 10 ±2%).

Таблица 10

Коэффициенты пересчета для приведения объема воздуха к нормальным условиям

Температура, °С	Давление, P мм рт. ст.										
	730	735	740	745	750	755	760	765	770	775	780
0	0,96	0,96	0,97	0,98	0,98	0,99	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2
5	0,94	0,95	0,96	0,96	0,97	0,98	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00
10	0,93	0,93	0,94	0,95	0,95	0,96	0,96	0,97	0,98	0,98	0,99
15	0,91	0,92	0,92	0,93	0,94	0,94	0,96	0,96	0,96	0,97	0,97
20	0,89	0,90	0,91	0,91	0,92	0,94	0,93	0,94	0,94	0,95	0,96
25	0,88	0,89	0,89	0,90	0,90	0,93	0,92	0,92	0,93	0,94	0,94
30	0,87	0,87	0,88	0,88	0,89	0,90	0,90	0,91	0,91	0,92	0,92
35	0,85	0,86	0,86	0,87	0,87	0,88	0,89	0,89	0,90	0,90	0,91
40	0,84	0,84	0,85	0,85	0,86	0,87	0,87	0,88	0,88	0,89	0,89

Концентрацию вещества при отборе проб воздуха в жидкостные поглотительные приборы вычисляют по формуле: $C = \frac{BM}{VK_a}$,

где с - концентрация, мкг/мл, или мг/м^3; М - количество вещества, найденное в a мл пробы, взятой для анализа, мкг; B - общий объем пробы в поглотительном приборе, мл; V - объем протянутого воздуха, л; K - коэффициент пересчета для приведения объема воздуха к нормальным условиям, приведенный в таблице 8, a - объем пробы, взятой для анализа, мл.

ПЕРЕЧЕНЬ
рекомендуемых нормативных материалов и список литературных источников

1. ГОСТ 12.1.005-76 "ССБТ. Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования".
2. ГОСТ 12.1.007-76 "ССБТ. Вредные вещества. Классификация. Общие требования безопасности".
3. ГОСТ 12.1.016-79 "Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ".
4. Методические указания на определение вредных веществ в воздухе. М. ЦНИИ "Морфлот", 1981 г.
5. Положение о промышленно-санитарной лаборатории в газовой промышленности. М., ВНИИГАЗ, 1979 г.
6. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. Л., Гидрометеоиздат и МЗ СССР. 1979 г.
7. Перегуд Е.А., Горелик Д.О, Инструментальные методы контроля атмосферы. Л., "Химия", 1981 г.
8. Муравьева С.И., Басина М.Д. Санитарно-химический контроль воздуха на промышленных предприятиях. М., "Медицина", 1982.
9. Современные методы определения токсичных веществ в атмосферном воздухе. Сб. научных трудов. МНИИТ, 1981.
10. Методы определения вредных веществ в воздухе, основанные на применении пленочных сорбентов. Методические рекомендации. Л., Минздрав РСФСР, 1980.

РАЗРАБОТАН Всесоюзным научно-исследовательским институтом природных газов (ВНИИГАЗ)

Директор института, профессор А.И. Гриценко

Заместитель директора, к.т.н. Р.М. Тер-Саркисов

Руководитель лаборатории стандартизации, к.х.н. В.П. Булычев

Руководитель лаборатории газобезопасности и средств контроля Н.С. Белов

Ответственный исполнитель, с.н.с. лаборатории газобезопасности и средств контроля, к.б.н. С.К. Осокина

СОИСПОЛНИТЕЛИ Заместитель директора института общей и коммунальной гигиены им. А.Н.Сысина АМН СССР, к.м.н. Н.Н. Литвинов

Руководитель лаборатории по физико-химическим и радиологическим методам анализа, профессор М.Т. Дмитриев

Ответственный исполнитель, с.н.с. лаборатории по физико-химическим и радиологическим методам анализа, к.б.н. И.А. Пинигина

ВНЕСЕН Всесоюзным научно-исследовательским институтом природных газов (ВНИИГАЗ)

Заместитель директора Р.М. Тер-Саркисов

СОГЛАСОВАН Министерство Здравоохранения СССР

Заместитель Главного государственного санитарного врача СССР В.Е. Ковшило

Начальник Технического управления Мингазпрома А.Д. Седых

Управление охраны труда военизированных частей и охраны предприятий Мингазпрома П.В. Куцын

Начальник Отдела стандартизации, метрологии и качества продукции А.К. Гаврилин

Заместитель директора ВНИИЭГазпрома Б.Н. Хронин

УТВЕРЖДЕН Министерством газовой промышленности

Заместитель Министра газовой промышленности М.И. Агапчев

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ РАСПОРЯЖЕНИЕМ Министерства газовой промышленности от 14 марта 1984 г. № МА-168

©Всесоюзный научно-исследовательский институт природных газов (ВНИИГАЗ), 1984

Л 74479. Подписано к печати I6.05.I984 г.
Заказ I77. Тираж I50 экз. Ф-т 84xI08/32.
Объем: I,6 уч.-изд.л.

Отпечатано на ротапринте ВНИИГАЗа

gost.e-ecolog.ru