

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ
1 - 5**

**МОСКВА ЦРИА «МОРФЛОТ»
1981**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
НА ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЗОНА
В ВОЗДУХЕ

I. Общая часть

1. Определение основано на реакции озона с йодистым калием с выделением йода, который с солянокислым диметил-*n*-фенилендиаминном образует окрашенный продукт.

2. Предел обнаружения 0,4 мкг в анализируемом объеме раствора.

3. Предел обнаружения в воздухе 0,05 мг/м³ (расчетная).

4. Определению мешают окислы азота, перекись водорода, хлор, другие окислители и некоторые восстановители. Для задержания окислов азота, перекиси-водорода и газообразных восстановителей применяют фильтрующий патрон. Окислители и восстановители в виде аэрозоля задерживают с помощью двух фильтров АФА-В, помещенных в патрон, который ставят перед поглотительными приборами.

5. Предельно допустимая концентрация озона в воздухе 0,1 мг/м³.

II. Реактивы и аппаратура

6. Применяемые реактивы и растворы.

Фиксанал йода 0,01 г/экв.

Стандартный раствор йода с содержанием 10 мкг/мл готовят перед употреблением в мерной колбе емкостью 100 мл; вносят 0,8 мл 0,01 н. раствора йода и доводят до метки 1%-ным раствором йодистого калия.

Калий йодистый, х.ч., ГОСТ 4232—65, 1%-ный раствор.

N, N-Диметил-*n*-фенилендиамин дигидрохлорид, ч.д.а., МРТУ 6-09-635—63; 0,02%-ный раствор, свежеприготовленный из перекристаллизованного. Для перекристаллизации 6 г вещества вносят в термостойкий стакан, добавляют 90 мл 0,6° спирта и помещают на водяную баню, имеющую температуру 90—98°С.

Содержимое стакана перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения вещества. Раствор быстро фильтруют через складчатый фильтр, фильтрат помещают на водяную баню с температурой 90°С. После закипания раствора быстро и осторожно добавляют ацетон до заметного помутнения раствора (~160 мл). Раствор снова помещают на водяную баню, перемешивают и титруют стеклянной палочкой по стенкам стакана до выпадения осадка.

Затем к раствору с осадком добавляют 120 мл ацетона и помещают стакан в емкость со льдом. Через 10—15 мин раствор декантируют с осадка. К осадку добавляют 60 мл ацетона, перемешивают и осадок отфильтровывают через бумажный фильтр на воронке Бюхнера. Осадок с фильтра переносят в стакан, прибавляют 60 мл спирта и повторяют операцию перекристаллизации, как описано выше.

Осадок после второй перекристаллизации промывают на воронке Бюхнера под вакуумом ацетоном дважды по 50 мл. Полученный продукт сушат между листами фильтровальной бумаги, помещают в эксикатор и хранят над прокаленной окисью кальция.

Натр едкий, х.ч., ГОСТ 4328—66.

Азотная кислота, ГОСТ 4461—67, 0,1 н. и 10%-ный растворы.

Серебро азотнокислое, х.ч., ГОСТ 1277—63, 1%-ный раствор.

Метиловый красный, ГОСТ 5853—51, 0,001%-ный раствор.

Ацетон, ГОСТ 2603—71.

Соляная кислота, ч., ГОСТ 3118—67, 25%-ный и 0,1 н. растворы.

Этиловый спирт, ГОСТ 5963—67.

Серная кислота, ГОСТ 4204—66, концентрированная.

Хромовый ангидрид, ч., ГОСТ 3776—68.

Силикагель марки АСК фракции 0,25—0,5 мм.

Фильтрующий патрон: U-образную трубку высотой 8—9 см, диаметром 0,5—0,6 см заполняют примерно на 7 см ее высоты сорбентом Мохова-Шинкаренко. Концы трубки закрывают ватным тампоном. Перед отбором пробы трубку подсоединяют перед поглотительным прибором. При отсутствии сорбента его готовят следующим образом: силикагель кипятят в течение часа с 25%-ным раствором соляной кислоты, затем отмывают горячей водой до отрицательной реакции на ион хлора (реакция с азотнокислым серебром).

Силикагель сушат в сушильном шкафу, а затем прокаливают в муфеле при 480—500° в течение 2 ч. Хранят в банке с притертой пробкой. К 4,7 г силикагеля, нагретого до 35—40°, добавляют при непрерывном перемешивании 2 мл раствора хромового ангидрида в концентрированной серной кислоте (на 20 мл кислоты 0,6 г хромового ангидрида) до получения однородной массы оранжевого цвета. Полученный реагент хранят в банке с притертой пробкой без доступа влаги.

7. Применяемые посуда и приборы.

Аспирационное устройство.

Поглотительные приборы с пористой пластинкой № 2 (см. рис. 3).

Пробирки колориметрические плоскостонные, из бесцветного стекла высотой 120 мм, внутренним диаметром 15 мм.

Пипетки градуированные, ГОСТ 20292—74, вместимостью 1, 5, 10 мл с делениями на 0,01 и 0,1 мл.

Цилиндры мерные, ГОСТ 1770—74.

Колбы мерные, ГОСТ 1770—74, вместимостью 1 л и 100 мл.

Баня водяная.

Стаканы химические вместимостью 500 мл.

Патроны для фильтров (см. рис. 1 и 2).

Фильтры АФА и бумажные с синей лентой.

Воронки стеклянные.

Воронки Бюхнера.

Термометр на 100°.

Фотоэлектрический колориметр.

III. Отбор пробы воздуха

8. Воздух со скоростью 0,5—1 л/мин аспирируют через поглотительный прибор, содержащий 10 мл 1%-ного раствора йодистого калия. Для определения $\frac{1}{2}$ ПДК необходимо отобрать 16 л воздуха.

IV. Описание определения

9. 5 мл пробы из поглотительного прибора вносят в пробирку, прибавляют 0,5 мл 0,02%-ного раствора солянокислого диметилпарафенилендиамина. Раствор перемешивают и через 10 мин фотометрируют в кюветках с толщиной слоя 10 мм при длине волны 490 нм по сравнению с контролем, который готовят одновременно и аналогично пробам.

Содержание озона в анализируемом объеме определяют по предварительно построенному калибровочному графику. Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов согласно табл. 29.

Т а б л и ц а 29

Шкала стандартов

| № стандарта | Стандартный раствор йода, мл | Йодид калия, 1%-ный раствор, мл | Содержание йода, мкг |
|-------------|------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| 1 | 0 | 5,0 | 0 |
| 2 | 0,2 | 4,8 | 2,0 |
| 3 | 0,4 | 4,6 | 4,0 |
| 4 | 0,6 | 4,4 | 6,0 |
| 5 | 0,8 | 4,2 | 8,0 |
| 6 | 1,0 | 4,0 | 10,0 |

Во все пробирки шкалы прибавляют по 0,5 мл 0,02%-ного раствора соляно-кислого диметилпарафенилендиамина, перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов и строят график. Шкалой стандартов можно пользоваться для визуального определения. В этом случае ее готовят в колориметрических пробирках одновременно с пробами.

Для определения озона можно также пользоваться искусственной шкалой стандартов, приготовленной согласно табл. 30.

Шкала стандартов

Т а б л и ц а 30

| № стандарта | 0,001%-ный раствор метилрота, мл | 0,1 н. раствор соляной кислоты, мл | Содержание озона, мкг |
|-------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0 | 5,5 | 0 |
| 2 | 0,15 | 5,35 | 0,4 |
| 3 | 0,3 | 5,2 | 0,75 |
| 4 | 0,44 | 5,05 | 1,1 |
| 5 | 0,49 | 5,01 | 1,5 |
| 6 | 0,7 | 4,8 | 1,9 |

Концентрацию озона в мг/м³ воздуха X вычисляют по формуле:

$$X = \frac{GV_1 0,189}{VV_{20}},$$

где G — количество йода, найденное в анализируемом объеме, мкг;

V_1 — общий объем пробы, мл;

V — объем пробы, взятый для анализа, мл;

V_{20} — объем воздуха, взятый для анализа, приведенный к стандартным условиям по формуле (см. приложение), л;

0,189 — коэффициент пересчета йода на озон.

При пользовании искусственной стандартной шкалой на коэффициент не умножают.

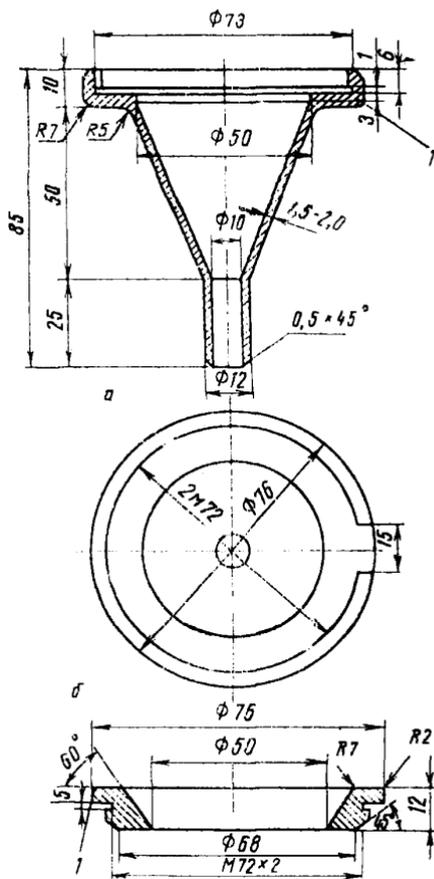


Рис. 1. Аллонж открытый (патрон для фильтра):
 а — корпус; б — гайка; 1 — накатка

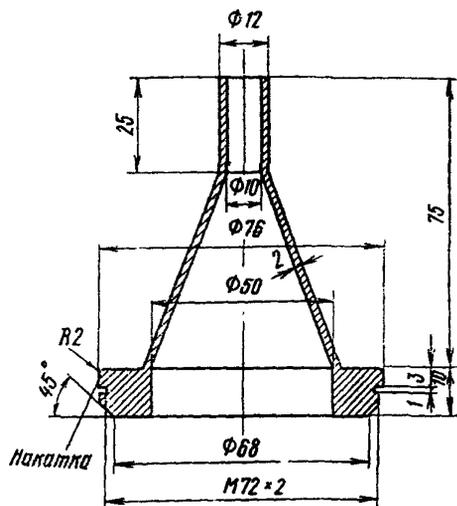


Рис. 2. Крышка закрытого аллонжа

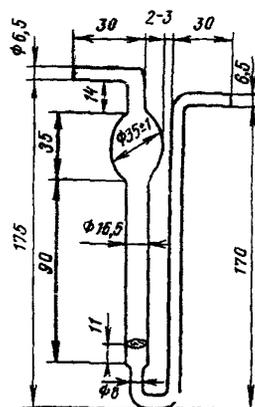


Рис. 3. Погло­тительный прибор с пористой пластинкой

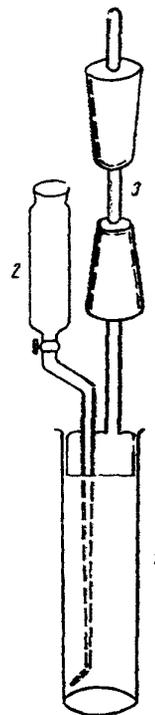


Рис. 4. Прибор для получения мышьяковистого водорода: 1 — пробирка с при­шлифованной пробкой; 2 — делительная воронка; 3 — индикаторная трубка Бальзской

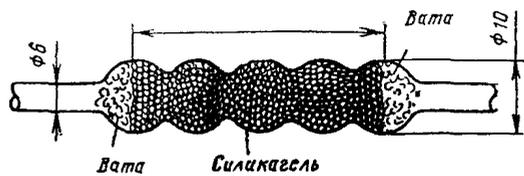


Рис. 5 Трубка стеклянная гофрированная

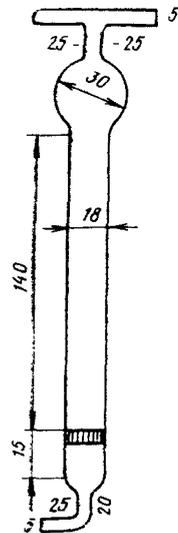
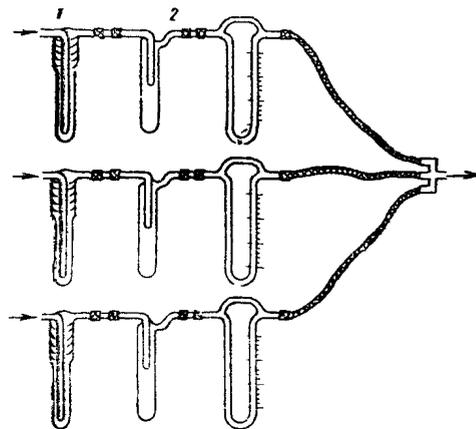
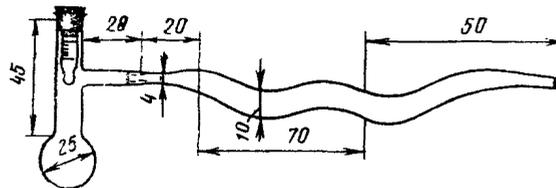
Рис. 6. Погло-
тительный при-
бор ЯворовскойРис. 7. Схема отбора проб воздуха
на тетраэтилсвинец

Рис. 8 Микроприбор для перегонки трихлорсилана

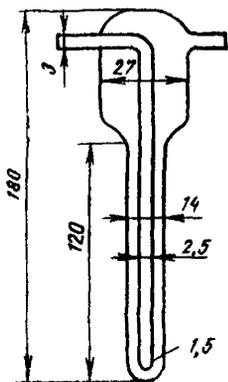


Рис. 9. Погло-
тельный прибор
Зайцева

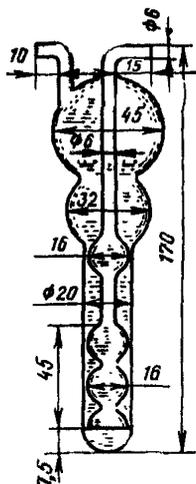


Рис. 10. Погло-
тельный прибор
Рихтера

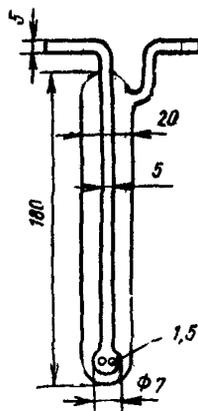


Рис. 11. Погло-
тельный прибор
Петри

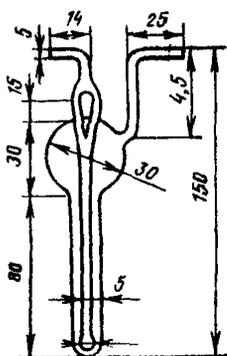


Рис. 12. Погло-
тельный прибор
Полежаева

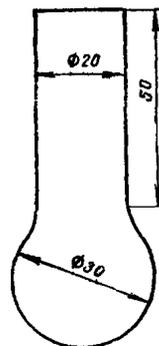


Рис. 13. Колба из туго-
плавкого стекла

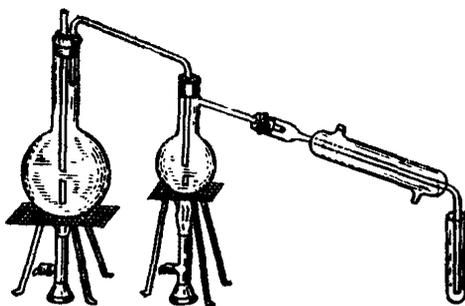


Рис. 14. Прибор для перегонки с во-
дяным паром

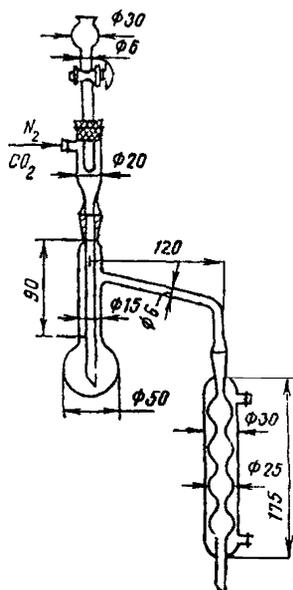


Рис. 15. Прибор для дистилляции

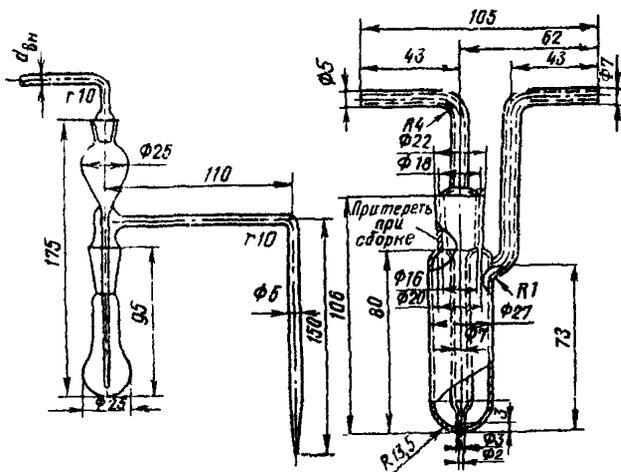


Рис. 16. Приборы для разрушения хлорорганических ядохимикатов

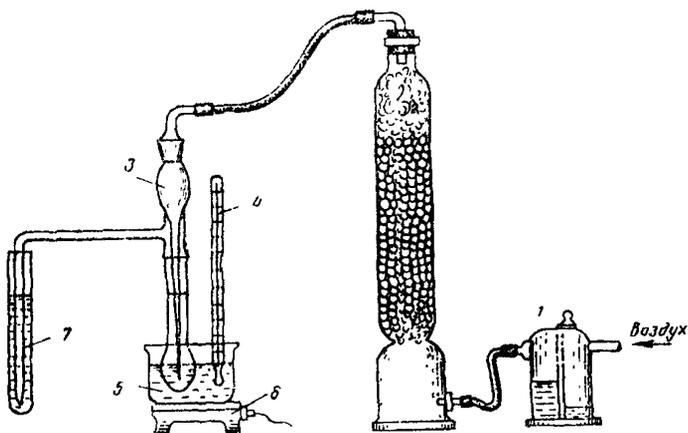


Рис. 17. Установка для определения хлорорганических инсектицидов:

1 — склянка Тищенко с серной кислотой; 2 — поглотитель с натронной известью; 3 — прибор для разрушения хлорорганических инсектицидов; 4 — термометр; 5 — парафиновая баня; 6 — электрическая плитка; 7 — пробирка-приемник

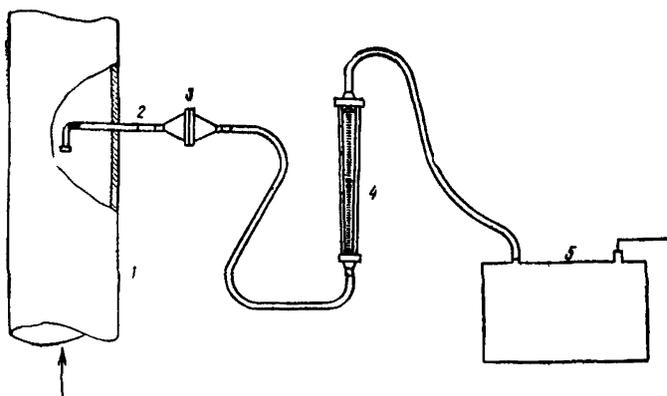


Рис. 18. Схема отбора проб пыли методом внешней фильтрации:
 1 — воздуховод; 2 — пылеотборная трубка; 3 — аллонж с филь-
 тром; 4 — ротаметр; 5 — аспиратор

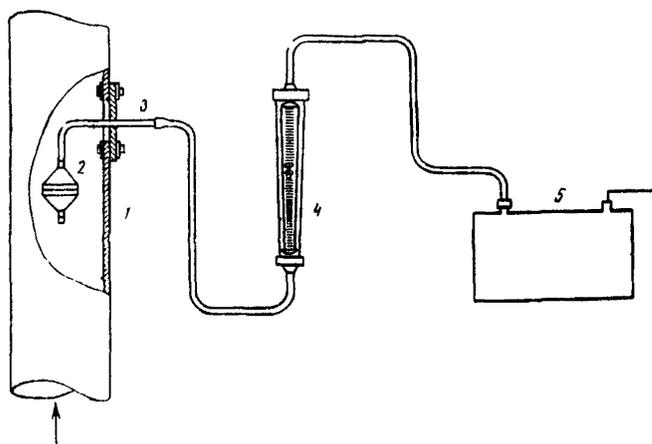


Рис. 19. Схема отбора проб пыли методом внутренней филь-
 трации:
 1 — воздуховод; 2 — аллонж с фильтром; 3 — металличе-
 ская трубка; 4 — ротаметр; 5 — аспиратор

Расчет концентрации вредного вещества в воздухе

В соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—76 объем воздуха, аспирированного при отборе проб, приводят к стандартным условиям: температуре 20°C и барометрическому давлению 101,33 кПа (760 мм рт. ст.) по формуле:

$$V_{ст} = V_t \frac{(273+20) P}{(273+t) 101,33} = V_t K,$$

где V_t — объем воздуха, измеренный при $t^\circ\text{C}$ и давлении 101,33 кПа.

Для упрощения расчетов пользуются коэффициентами K (приложение 3), вычисленными для температур в пределах от 6 до 40°C и давлений от 97,33 до 104,0 кПа (730—780 мм рт. ст.)

В сборниках ТУ, некоторых МУ и во многих практических руководствах по санитарной химии в составе приложений имеются таблицы коэффициентов пересчета объема воздуха к нормальным условиям (0°C и 101,33 кПа).

Численные значения коэффициентов в этих таблицах приведены с точностью до четвертого знака для температур от 5 до 40°C с интервалом в 1° и давлений от 730 до 780 мм рт. ст. с интервалом в 2 мм рт. ст.

Однако нет практической надобности в столь многозначных и слишком подробных таблицах, так как максимальная погрешность четырехзначных коэффициентов составляет всего лишь $\pm 0,006\%$. Согласно ГОСТ 12.1.005—76 погрешность измерения объема воздуха не должна превышать $\pm 10\%$, поэтому точность коэффициентов пересчета на уровне $\pm 1\%$ следует считать вполне достаточной.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Коэффициенты K для приведения объема воздуха к стандартным условиям

| $t^\circ\text{C}$ | Давление P , кПа/мм рт. ст. | | | | | |
|-------------------|-------------------------------|-----------|---------|------------|-----------|---------|
| | 97,33/730 | 98,66/740 | 100/750 | 101,33/760 | 102,7/770 | 104/780 |
| 6 | 1,009 | 1,023 | 1,036 | 1,050 | 1,064 | 1,078 |
| 8 | 1,002 | 1,015 | 1,029 | 1,043 | 1,056 | 1,070 |
| 10 | 0,994 | 1,008 | 1,022 | 1,035 | 1,049 | 1,063 |
| 12 | 0,987 | 1,001 | 1,015 | 1,028 | 1,042 | 1,055 |
| 14 | 0,981 | 0,994 | 1,007 | 1,021 | 1,034 | 1,048 |
| 16 | 0,974 | 0,987 | 1,001 | 1,014 | 1,027 | 1,040 |
| 18 | 0,967 | 0,980 | 0,994 | 1,007 | 1,020 | 1,033 |
| 20 | 0,961 | 0,974 | 0,987 | 1,000 | 1,013 | 1,026 |
| 22 | 0,954 | 0,967 | 0,980 | 0,993 | 1,006 | 1,019 |
| 24 | 0,948 | 0,961 | 0,974 | 0,987 | 1,000 | 1,012 |
| 26 | 0,941 | 0,954 | 0,967 | 0,980 | 0,993 | 1,006 |
| 28 | 0,935 | 0,948 | 0,961 | 0,973 | 0,986 | 0,999 |
| 30 | 0,929 | 0,942 | 0,954 | 0,967 | 0,980 | 0,992 |
| 32 | 0,923 | 0,935 | 0,948 | 0,961 | 0,973 | 0,986 |
| 34 | 0,917 | 0,929 | 0,942 | 0,954 | 0,967 | 0,979 |
| 36 | 0,911 | 0,923 | 0,936 | 0,948 | 0,961 | 0,973 |
| 38 | 0,905 | 0,917 | 0,930 | 0,942 | 0,955 | 0,967 |
| 40 | 0,899 | 0,911 | 0,924 | 0,936 | 0,948 | 0,961 |

| | | | | | | | | | |
|------------|---|---|---|---|---|---|---|----|----|
| ΔP | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| ΔK | 1 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 |

Искомый коэффициент K , пользуясь упрощенной таблицей, находят в соответствии со следующей схемой:

$$K = K_{\text{табл}} + \Delta K_t + \Delta K_p,$$

где ΔK_t — поправка на температуру;

ΔK_p — поправка на давление.

1. Численное значение давления P , путем исключения единиц, округляют до целого числа, кратного десяти ($P_{\text{табл}}$)

$$P = P_{\text{табл}} + \Delta P.$$

2. В графе P находят коэффициент, соответствующий заданной температуре. Если цифра $^{\circ}\text{C}$ нечетная, то выписывают значение коэффициента при температуре $t+1$ (ближайшее снизу число) и увеличивают его третий знак на 3 единицы (т. е. прибавляют 0,003).

3. Поправку на ΔP определяют по таблице пропорциональных частей, приведенной (снизу) основной таблицы.

Примеры. Требуется определить коэффициент K для следующих параметров окружающей среды:

| № п/п | $t^{\circ}\text{C}$ | $P_{\text{мм рт.ст.}}$ | $P_{\text{табл}} + \Delta P$ | $K_{\text{табл}} + \Delta K_t$ | ΔK_p | K |
|-------|---------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------|-------|
| 1 | 18 | 750 | 750+0 | 0,994+0 | 0,000 | 0,994 |
| 2 | 5 | 788 | 780+8 | 1,078+0,003 | 0,010 | 1,091 |
| 3 | 23 | 743 | 740+3 | 0,961+0,003 | 0,004 | 0,968 |
| 4 | 29 | 732 | 730+2 | 0,929+0,003 | 0,003 | 0,935 |
| 5 | 22 | 781 | 780+1 | 1,019+0 | 0,001 | 1,020 |

В первом примере значение искомого коэффициента берется непосредственно из таблицы. В тех случаях, когда цифра $t^{\circ}\text{C}$ нечетна (примеры 2, 3 и 4), выписывают $K_{\text{табл}}$, соответствующий $P_{\text{табл}}$ и температуре $(t+1)^{\circ}\text{C}$ и прибавляют к нему 0,003.

Поправку на излишек единиц ΔP определяют по вспомогательной таблице (их значения вписаны в графу ΔK_p).

Величину коэффициента K определяют как сумму поправок на температуру и давление и $K_{\text{табл}}$ (графа K).

В примере 5 ввиду четности цифры $t^{\circ}\text{C}$ поправка на температуру отсутствует.