ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР

ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И КОНТРОЛЮ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

**СБОРНИК МЕТОДИК ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ**

**КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

**В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ**

ЛЕНИНГРАД. ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ 1987

**МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ**

**ОКСИДОВ АЗОТА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ**

**МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКТИВА**

**ГРИССА — ИЛОСВАЯ**

**1. Назначение методики**. Методика предназначена для определения кон­центраций суммы оксида и диоксида азота в выбросах, диапазон измеряемых концентраций 10—1000 мг/м3. Погрешность измерения 13 % определяемого значения.

**2. Метод измерения**. Метод основан на взаимодействии нитрит - иона и п-аминобензолсульфокислоты (сульфаниловой кислоты) с образованием диазосоединения, которое, реагируя с 1-нафтиламином, дает азокраситель, окрашивающий раствор от бледно-розового до красно-фиолетового цвета. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации нитритов.

Оптическую плотность растворов измеряют с помощью фотоэлектро- колориметра.

Определению мешает диоксид серы. Влияние диоксида серы устраняется кристаллическим оксидом хрома (VI), трубка с которым помещается при отборе газа перед газовой пипеткой, и добавлением в поглотительный раствор 10 % ацетона.

**3. Средства измерения, реактивы, материалы:**

фотоэлектроколориметр, ГОСТ 12083—78;

весы аналитические, ГОСТ 24104—80 Е;

меры массы ГОСТ 7328—82 Е;

термометр, цена деления 0,1 °С, ГОСТ 215—73 Е;

барометр, ГОСТ 23696— 79 Е;

вакуумметр типа ВТИ, ТУ 25.05.1481—73;

газозаборная трубка;

фильтровальный патрон;

насос с всасывающим и нагнетающим штуцерами;

насос вакуумный 2НВР-5ДМ, ТУ 26-04-604—79;

газовые пипетки, емкостью 200 мл;

аппарат для встряхивания колб и пробирок АВУ-Юр, модель Ц-2332, ТУ 64—1 — 1081—73;

колбы мерные 1-50-2, 1-100-2, 1-250-2, 1-500-2, ГОСТ 1770—74Е;

пипетки 1-2-1, ГОСЦ 20292—74;

цилиндры 1-250, I 500, ГОСТ 1770—74 Е;

бюретки 6-2-10-0,05, 5-2-100-0,1, ГОСТ 20292—74 Е;

уксусная кислота, хч, ГОСТ 61—75;

1-нафтиламин, чда. ГОСТ 7727—74;

п-аминобензолсульфокислота, чда, ГОСТ 5821—78;

нитрит натрия, хч, ГОСТ 4197—74;

оксид хрома (VI), чда, ГОСТ 3776—78;

ацетон, чда, ГОСТ 2603—79;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;

фильтр бумажный (любой), ТУ 6-09-1678—77.

**4. Подготовка и проведение измерений.**

*Приготовление растворов*

Для приготовления 12 %-ного раствора уксусной кислоты 128 мл концент­рированной уксусной кислоты (99,5 %) помещают в мерную колбу емкостью 1000 мл и доводят водой до метки.

Для прлучения раствора п-аминобензолсульфокислоты (сульфаниловой кислоты) 1,5 г ее растворяют в 450 мл 12 %-ного раствора уксусной кислоты. Раствор готовят не менчС чем за сутки до использования и хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

Раствор 1-нафтиламина приготовляется путем растворения 0,3 г его в 60 мл воды. Нагревают на водяной бане до образования на дне колбы лиловых капель, фильтруют через бумажный фильтр, оставляя осадок на дне колбы. К фильтрату приливают 450 мл 12 %-ного раствора уксусной кислоты. Раст­вор готовят не менее чем за сутки до использования.

Поглотительный раствор готовится непосредственно перед использованием путем смешивания раствора 1-нафтиламина и п-аминобензолсульфокислоты в отношении 1:1 и добавления 10 % ацетона к общему объему.

Для приготовления исходного стандартного раствора 2—3 г нитрита нат­рия растирают и сушат при 50—60 °С в течение 2 ч. Навеску 0,1497 г высушен­ного нитрита натрия растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл водой. Этот раствор соответствует содержанию диоксида азота 1 мг/мл.

Рабочий стандартный раствор готовят перед анализом, для чего в мерную колбу емкостью 250 мл пипеткой Мора вносят 1 мл исходного стандартного раствора емкостью 1 мл и доводят до метки водой; I мл рабочего стандартного раствора содержит 0,004 мг нитрит-иона.

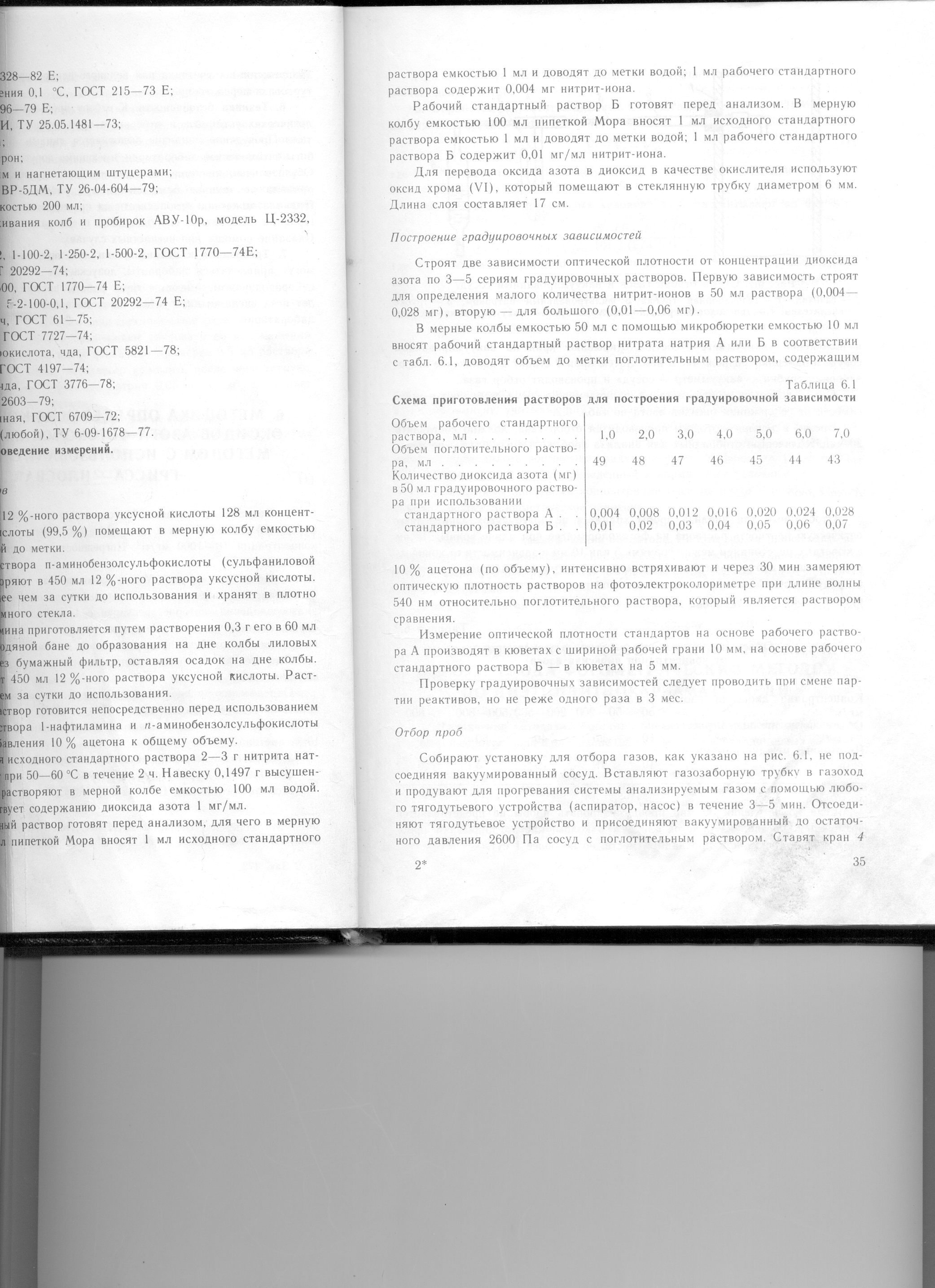
Рабочий стандартный раствор Б готовят перед анализом. В мерную колбу емкостью 100 мл пипеткой Мора вносят 1 мл исходного стандартного раствора емкостью 1 мл и доводят до метки водой; 1 мл рабочего стандартного раствора Б содержит 0,01 мг/мл нитрит-иона.

Для перевода оксида азота в диоксид в качестве окислителя используют оксид хрома (VI), который помещают в стеклянную трубку диаметром 6 мм. Длина слоя составляет 17 см.

*Построение градуировочных зависимостей*

Строят две зависимости оптической плотности от концентрации диоксида азота по 3—5 сериям градуировочных растворов. Первую зависимость строят для определения малого количества нитрит-ионов в 50 мл раствора (0,004— 0,028 мг), вторую — для большого (0,01—0,06 мг).

В мерные колбы емкостью 50 мл с помощью микробюретки емкостью 10 мл вносят рабочий стандартный раствор нитрата натрия А или Б в соответствии с табл. 6.1, доводят объем до метки поглотительным раствором, содержащим



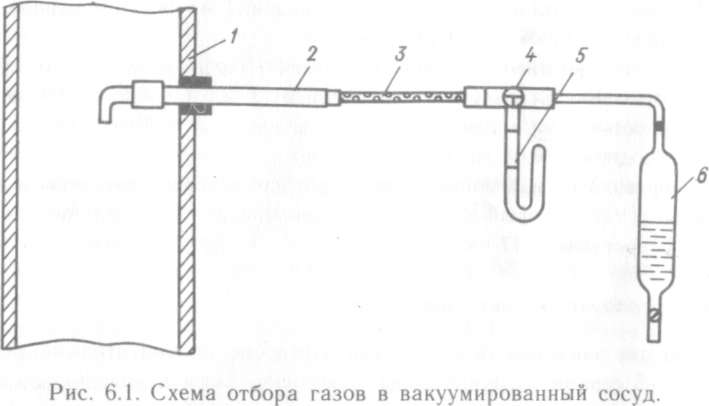
10 % ацетона (по объему), интенсивно встряхивают и через 30 мин замеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколори метре при длине волны 540 нм относительно поглотительного раствора, который является раствором сравнения.

Измерение оптической плотности стандартов на основе рабочего раство­ра А производят в кюветах с шириной рабочей грани 10 мм, на основе рабочего стандартного раствора Б — в кюветах на 5 мм.

Проверку градуировочных зависимостей следует проводить при смене пар­тии реактивов, но не реже одного раза в 3 мес.

*Отбор проб*

Собирают установку для отбора газов, как указано на рис. 6.1, не под­соединяя вакуумированный сосуд. Вставляют газозаборную трубку в газоход и продувают для прогревания системы анализируемым газом с помощью любо­го тягодутьевого устройства (аспиратор, насос) в течение 3—5 мин. Отсоеди­няют тягодутьевое устройство и присоединяют вакуумированный до остаточ­ного давления 2600 Па сосуд с поглотительным раствором. Ставят кран *4*



/ — газоход, 2 — газозаборная трубка с фильтровальным патроном, 3 — трубка с окислителем, 4 — трехходовой кран, 5—вакуумметр, 6 — вакуумированный сосуд.

в положение «вакуумметр — сосуд», открывают кран на вакуумированном сосуде и измеряют разрежение в нем. Затем кран 4 ставят в положение «газо­заборная трубка — вакуумметр — сосуд» и производят отбор газа.

Объем поглотительного раствора, заливаемого в сосуд, выбирают в зави­симости от содержания оксидов азота по табл. 6.2.

Время, в течение которого производится отбор газа, должно составлять 20 мин. Количество отобранных для анализа проб должно быть не менее трех.

*Анализ проб*

Отобранные для анализа пробы хранятся не более суток. Определяют оптическую плотность раствора на фотоколориметре при длине волны 540 нм в кюветах с расстоянием между гранями 5 или 10 мм в зависимости от концент­рации оксидов азота (табл. 6.2). По измеренной оптической плотности раствора и градуировочной зависимости находят содержание нитрит-иона в анализи­руемой пробе.

Объем **поглотительного раствора в зависимости от концентрации диоксида азота**

Таблица 6.2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Концентрация диоксида азота, |  |  |  |
| мг/м3 | 50 | 50—200 200—500 500—800 | > 800 |
| Объем поглотительного раство­ |  | 20 '40 50 |  |
| ра, мл | 10 | 70 |
| Расстояние между гранями кю­ |  |  |  |
| веты, мм | 10 | 10 5 5 | 5 |

Если по истечении 30 мин проанализировать пробы не представляется возможным, раствор из пипеток сливают в колбы, плотно закрывают проб­ками и хранят в темном прохладном месте, но не более I сут.

При анализе газовой пробы замеряют остаточное давление в сосуде с по­мощью вакуумметра.

**5. Обработка результатов анализа**. Объем газовой смеси (*Vr*), отобранной на анализ, рассчитывают следующим образом:

*Vr = Vn-Vж,* (1)

где *V*n — емкость газовой пипетки, мл; *V*ж — объем поглотительного раствора в пипетке, мл.

Объем газа при нормальных условиях (*V0*) рассчитывают по формуле:

*V0* = 273 *Vr (Р-Р'-Р"),*

101,3 (273 + *t*) ' (2)

где Vr— объем отобранного на анализ газа, мл; Р — атмосферное давле­ние, Па; Р' — остаточное давление газа в вакуумированном сосуде, Па; *р"* остаточное давление в вакуумированном сосуде после отбора пробы газа из газохода, Па; *t*— температура окружающего воздуха, °С.

Концентрацию диоксида азота (С мг/нм3) рассчитывают по формуле:

C= 2*aVn*. 106 ,

*V0Vk*

(3)

где *а* – количество нитрит - иона, найденное по градуировочной зависимости, мг; 2 — коэффициент, учитывающий образование одной молекулы азотистой кис­лоты из двух молекул диоксида азота; Vn — объем поглотительного раствора, залитый в газовые пипетки, мл; *V*к — объем поглотительного раствора, для которого проводилось построение градуировочного графика, мл (*V*к = 50 мл); *V*0 — объем газовой пробы, приведенный к нормальным условиям, мл.

По найденным значениям концентрации оксидов азота в пробах рассчи­тывают среднее арифметическое значение.

**6. Техника безопасности (см. раздел 2).**

**7. Требования к квалификации оператора.** Работы может производить ин­женер или техник химической специальности, владеющий техникой анализа и прошедший инструктаж о правилах работы с токсичными газами и химиче­скими веществами.

Отбор проб на анализ может осуществлять лаборант.