

Методы обнаружения и определения окиси углерода для рудничных целей

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 621.39
ББК 32
М54

М54 Методы обнаружения и определения окиси углерода для рудничных целей / – М.: Книга по Требованию, 2024. – 51 с.

ISBN 978-5-458-60474-1

ISBN 978-5-458-60474-1

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ВВЕДЕНИЕ

Один из наиболее ядовитых и вместе с тем часто встречающихся в подземных рудничных выработках газов — это окись углерода, образующаяся как при нормальном ходе работ в руднике (взрывных работах, при окислении углеродсодержащих веществ, а также выделении в готовом виде из некоторых углей и т. д.), так и при аварийном состоянии рудника (пожары, взрывы).

Новые, утвержденные в 1938 г., правила ведения работ в рудниках СССР разрешают допуск людей к работе по окончании взрывных работ лишь после снижения содержания окиси углерода в атмосфере места работы до 0,02% по объему, с обязательным дальнейшим уменьшением содержания этого газа до концентрации меньше 0,002%.

Появление в атмосфере какого-либо участка рудника окиси углерода и стабильное нарастание содержания ее, выражающееся иногда лишь тысячными долями процента по объему, служат весьма важным признаком образования в этом участке очага эндогенного пожара.

Тщательный контроль за содержанием окиси углерода в атмосфере участка, в котором происходил пожар, необходим для разрешения очень ответственного и сложного вопроса о ликвидации недоступного для непосредственного наблюдения очага подземного пожара и возможности или невозможности возобновления работ в этом участке после пожара.

Наконец, систематическое опробование рудничного воздуха для установления содержания в нем окиси углерода бывает необходимо также при спасательных работах после взрыва газов или пыли при рудничных пожарах.

Для определения содержания окиси углерода лабораторным способом и для непосредственного опробования рудничного воздуха в рудниках, наших и зарубежных, пользуются разнообразными методами и аппаратурой, не всегда зная возможную степень точности каждого метода и прибора и условия, при которых эта степень точности достижима.

Учитывая это, а также необходимость определения содержания окиси углерода при концентрациях от тысячных долей до нескольких десятых процента и даже до 1—2% по объему вопрос о стандартизации методов и аппаратуры, практически пригодных для анализов и опробования рудничного воздуха, стал в последние годы (в особенности у нас) весьма актуальным.

Горное бюро США, центр научного обслуживания американских рудников и научно-технической помощи им, выпустило в 1938 г. специальную брошюру, в которой Л. Б. Бергер (заведующий научным сектором отдела газов и пыли Питтсбургской экспериментальной станции Горного бюро) и Г. Г. Шренк (главный химик санитарно-гигиенического сектора того же бюро) дали критический обзор и описание наиболее пригодных в рудничных условиях методов и приборов для определения окиси углерода с указанием степени точности их и условий, при которых эта точность достижима.

Институт горного дела АН СССР выпускает сокращенный перевод этой работы Горного бюро США как справочное пособие для наших рудников и как материал, на базе которого впоследствии можно будет стандартизовать методы и приборы для определения окиси углерода в воздухе подземных выработок рудников СССР.

В тех местах перевода, где трактовка того или другого вопроса слишком сжата или не соответствует условиям работы наших рудничных лабораторий, введены комментарии.

Перевод английского текста сделан химиком Т. М. Терновским и отредактирован химиком М. К. Гродзовским.

Академик А. А. Скочинский

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА, НАИБОЛЕЕ ЧАСТО ПРИМЕНЯЕМЫЕ В РУДНИКАХ США

1 Пирогалло-таниновый метод

Метод [1, 2] пригоден для определения малых концентраций окиси углерода в воздухе и в некоторых других газовых смесях. Пределы применимости этого метода — от 0.01 до 0.2% окиси углерода. Степень точности определения составляет 0.01 в пределах от 0.00 до 0.05% 0.02 в пределах от 0.05 до 0.10% и 0.03 в пределах от 0.10 до 20% окиси углерода.

Этим методом пользуются обыкновенно при качественных и количественных определениях низких концентраций окиси углерода в пробах газа при анализах в газовой лаборатории Горного бюро США.

Этот метод основан на том, что при прибавлении смеси пирогаллола и танина к водному раствору крови, содержащей соединение окиси углерода с гемоглобином (красное красящее вещество крови), образуется светлокарминово-красная суспензия; в нормальной крови при такой же обработке образуется суспензия светлоричнево-серого цвета. Интенсивность красной окраски суспензии является мерой, определяющей степень насыщения крови окисью углерода. Процент насыщения пробы крови окисью углерода может быть установлен путем сравнения окраски препарата с набором постоянных цветных стандартов (которые имитируют окраску раствора обработанной указанными реактивами крови), соответствующих различному насыщению крови окисью углерода, начиная от 0 и кончая 100% с интервалами через 10%.

Для определения концентрации окиси углерода в атмосфере проба воздуха набирается в стеклянный сосуд объемом от 100 до 250 см³, который закрывается пробкой. Затем в этот сосуд вводят раствор крови, полученный разбавлением

0.1 см³ крови (человека или животного) водой до объема 2 см³. (Пробка должна быть быстро вынута и затем закрыта, с тем чтобы раствор крови мог быть введен без заметной потери газа). Кровь разбавляют надлежащим образом при помощи пипетки с нижним капилляром емкостью в 0.1 см³ и с шариком над ним, позволяющим довести объем до 2 см³. Кровь всасывается в пипетку до тех пор, пока не заполнится капилляр; после этого кончик пипетки погружают в дистиллированную воду и всасывают последнюю до заполнения шарика пипетки. Это дает 2 см³ 5%-ного раствора крови.

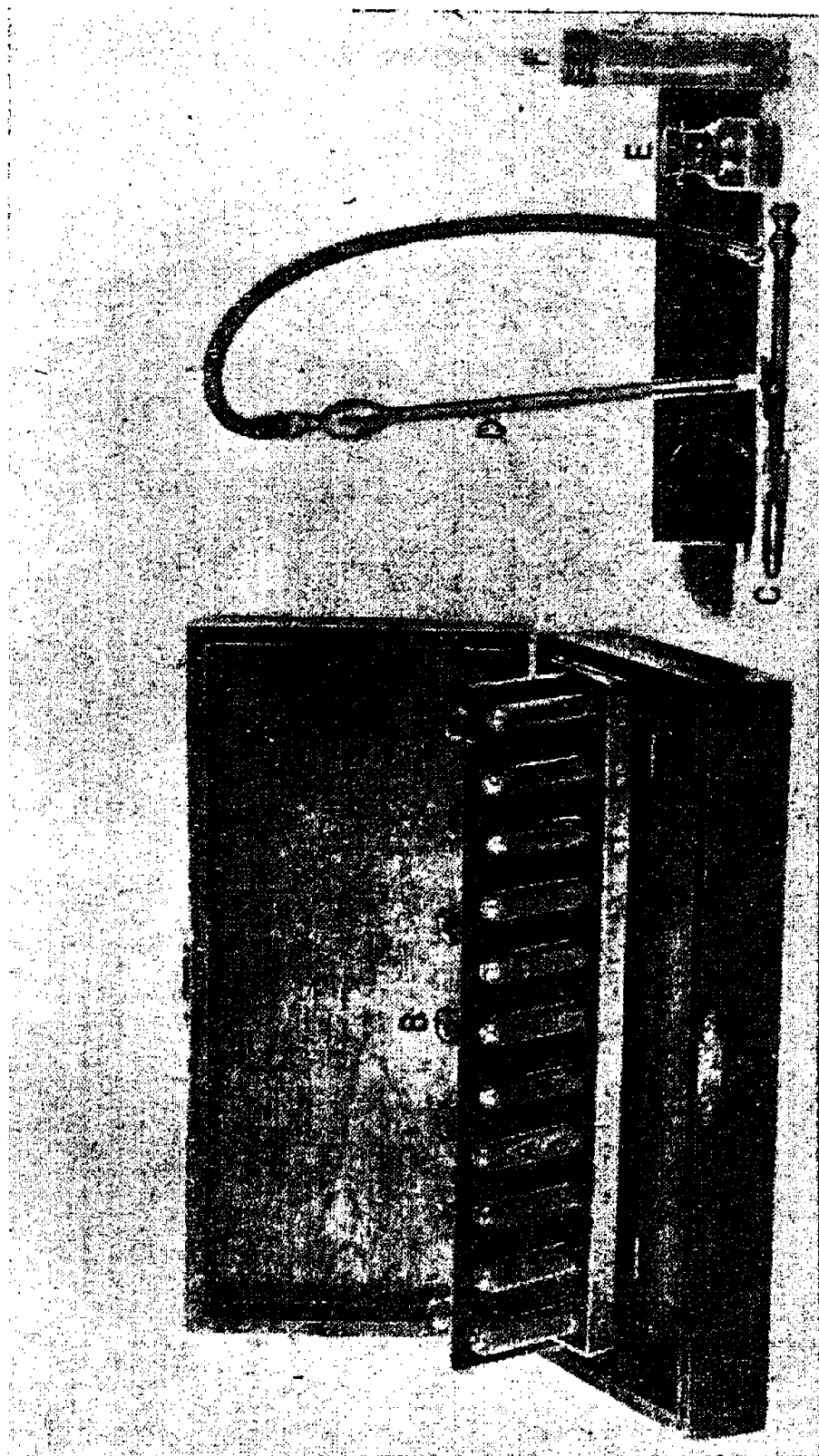
Когда раствор крови введен в сосуд с пробой воздуха, его приводят в горизонтальное положение и медленно вращают в течение 15—20 мин. для того, чтобы дать возможность окиси углерода прореагировать и прийти в равновесие с гемоглобином крови. После этого переливают раствор крови в небольшую пробирку (объемом в 3 см³), прибавляют около 0.01 г смеси пирогаллола и танина в равных весовых частях и затем несколько раз осторожно опрокидывают пробирку для обеспечения тщательного перемешивания ее содержимого.

Пробирке дают постоять от 25 до 30 мин. (температура при этом не должна быть ниже 18.3° C), и затем полученную окраску суспензии сопоставляют с цветными стандартами, последовательно устанавливая пробирку между двумя соседними стандартами до тех пор, пока не будет найден стандарт, который наиболее близко подходит по цвету к окраске исследуемой суспензии. Числовая характеристика стандарта (10, 20, 30 и т. д.), соответствующего окраске раствора в пробирке, представляет собой процент насыщения крови окисью углерода. Цветные стандарты должны периодически проверяться, так как они могут со временем побледнеть.

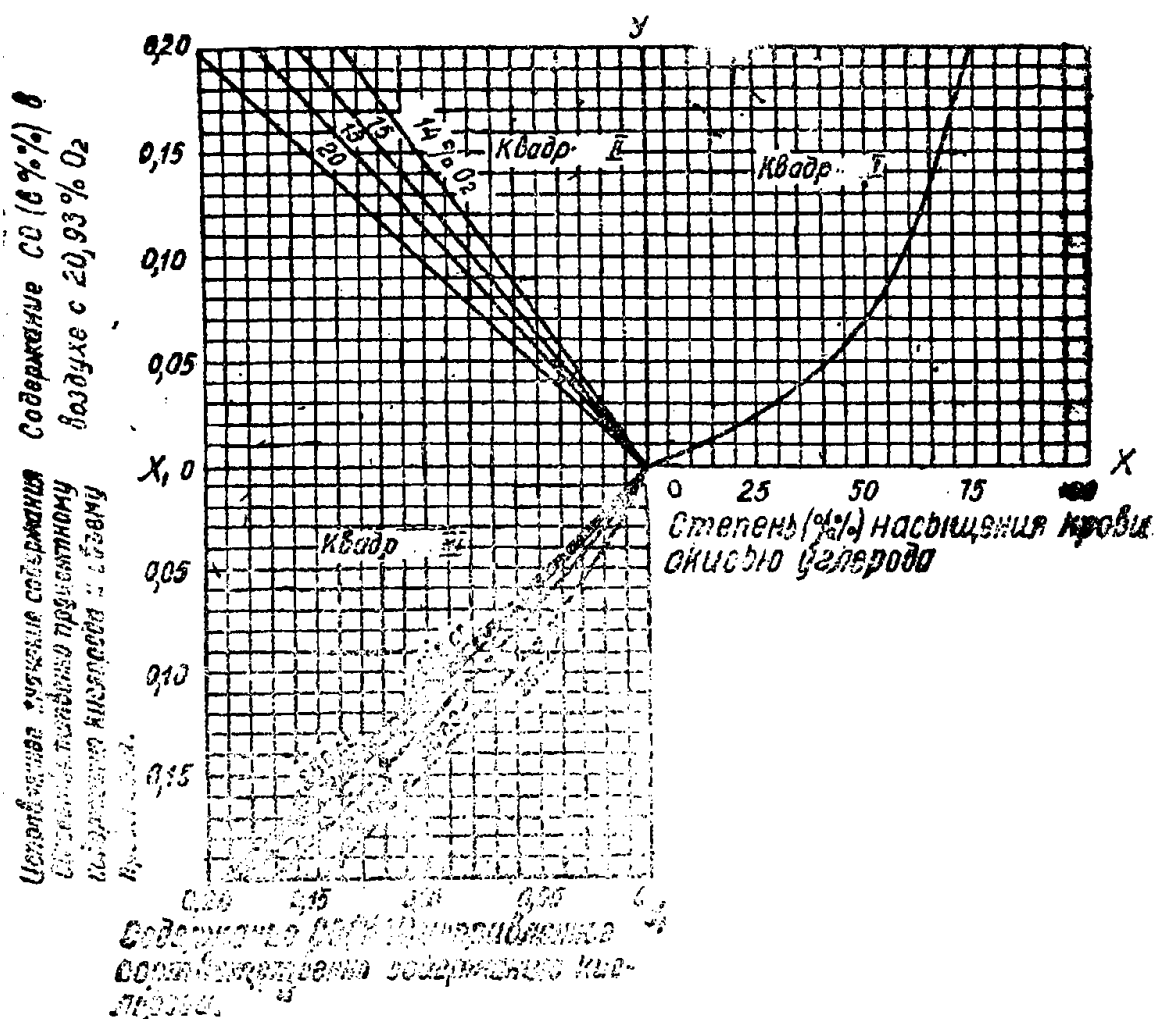
На фиг. 1 показаны необходимые для работы по пирогалло-таниновому методу принадлежности.

Объемный процент содержания окиси углерода в пробе воздуха вычисляется из данных насыщения крови. На фиг. 2 проведены графики, по которым можно непосредственно определять объемный процент содержания окиси углерода в пробе воздуха.

Так как процент насыщения крови окисью углерода при состоянии равновесия зависит не только от содержания в пробе воздуха окиси углерода, но и от содержания в ней кислорода; при вычислении содержания окиси углерода в пробе воздуха необходимо вносить поправку на содержание кислорода, как это показано на фиг. 2. Эта поправка необходима только в том случае, если содержание кислорода в пробе значительно отличается от содержания его в нормаль-



Фиг. 1. Пирогаллово-танниновый аппарат и его аксессуары.



Фиг. 2. Кривые для определения процентного (по объему) содержания СО в пробе газа по степени насыщения крови окисью углерода.

— способ использования графика для определения содержания СО, если процентное содержание кислорода изменяется в пределах от 19,0 до 20,9, объем образца равен 250 см³ или более и анализ был произведен при температуре от 53° до 73° по Фаренгейту (или 11,3° и 22,3° соответственно по °C), то искомый объем окиси углерода непосредственно отсчитывается на оси ОУ квадранта I.

Пример: Если насыщение крови равно 50%, то, найдя эту величину на оси ОХ и проведя из этой точки вертикальную линию вверх до пересечения ее с кривой, а затем из точки их пересечения горизонтальную линию в направлении налево до оси ОУ, находим на этой оси искомое значение (0,07% для данного случая).

Если содержание кислорода в образце менее 19,0%, например равно 18,0%, то горизонтальную линию, пересекающую ось ОУ, следует продолжить налево в квадрант II до ее пересечения с соответствующей кривой содержания кислорода в образце. Проходящую через точку их пересечения вертикальную следует продолжить вниз до пересечения с осью ОХ₁, на которой дано искомое исправленное значение (в данном случае — 0,06%).

Если объем образца менее 250 см³, например 50 см³, то вертикальная линия продолжается в квадранте II до пересечения с кривой, изображающей объем образца, затем из точки пересечения направо проводится горизонтальная линия до пересечения с осью ОУ₁, затем на этой оси отсчитывается искомое значение процентного содержания окиси углерода (в данном случае равно 0,077%).

ном воздухе. Поправки не требуется, если проба содержит от 19.0 до 20.9‰ кислорода.

Присутствие в пробе воздуха кислых газов, например сернистого газа и сероводорода, понижает точность этого метода. Эти газы должны быть удалены из пробы воздуха пропусканием ее, перед введением в сосуд для отбора проб, через соответствующий реагент, например через натронную известь.

При пользовании графиками фиг. 2 в целях определения концентрации окиси углерода поступают следующим образом.

Если процентное содержание кислорода колеблется между 19.0 и 20.9, а объем пробы составляет 250 см³ или более и анализ проводился в интервале температур 17 и 23°C, то значения концентрации СО отсчитываются непосредственно в квадранте.

Пример. Если процент насыщения найден равным 50, то эта величина откладывается по оси *OX* и из соответствующей точки восстанавливается перпендикуляр до пересечения с кривой. От этой точки кривой далее следуют налево по горизонтали до оси *OY*, на которой и прочитывают содержание СО (0.07‰).

Если проба газовой смеси содержит менее 19, например 18‰, кислорода, то следует внести поправку, продолжив горизонтальную линию за ось *OY* в квадрант II до точки пересечения ее с кривой, соответствующей данному содержанию кислорода в пробе.

Следуя от этой точки вертикально вниз до пересечения с осью *OX*, мы получим исправленное значение процентного содержания СО (0.06‰).

Если объем пробы был менее 250 см³, например 50 см³, то вертикальную линию продолжают вниз в III квадрант до точки пересечения ее с кривой, соответствующей объему пробы, и затем следуют горизонтально вправо до пересечения с осью *OY*₁. Отсчет на этой оси дает исправленное процентное содержание СО (0.077‰).

¹ Из всех методов, подробно описываемых в работе Горного бюро США, пирогалло-таниновый метод является единственным, в котором применяется специфическая реакция окиси углерода с кровью. Использование этой реакции имеет большое значение в спорных с санитарной точки зрения случаях, когда надо обнаружить малые количества окиси углерода (ниже 0.02—0.01‰). Однако колориметрическая техника данного метода делает его менее надежным, чем, например, спектроскопическая модификация его по Никлу (см. ниже; подробнее — в советских руководствах, например в Сборнике Украинского института патологии и гигиены труда № 6 за 1928 г., ст. Асса).

Трудности изготовления прибора по методу Никлу в отдельных небольших лабораториях могут быть преодолены при стандартном изготовлении его соответствующей организацией.

2. Хлористопалладиевый метод

Для определения содержания окиси углерода хлористопалладиевым методом используется детектор ампульного типа. Первоначально этот детектор [7, 8] был предназначен для исследования воздуха в колодцах и сточных трубах с целью предупреждения отравлений окисью углерода рабочих. В виду простоты устройства он может быть также использован для определения содержания окиси углерода в атмосфере гаражей, туннелей, рудников, вокруг доменных печей, на газовых заводах и в жилых помещениях.

Чувствительность этого детектора уменьшается с понижением температуры воздуха. При температуре выше 10°C он дает полуколичественные указания на присутствие окиси углерода в концентрациях от 0.02 до 0.1% по объему. Более высокие концентрации указываются качественно. В пределах температур между 0 и 10° требуется от 20 до 30 мин. для того, чтобы удовлетворительно определить концентрацию окиси углерода, а при -18°C реакция настолько замедляется, что показания становятся неудовлетворительными даже после 30-минутной экспозиции ампулы.

Детектор состоит из легко разбиваемой стеклянной ампулы и таблицы для сравнения окрасок. Ампула представляет собой покрытую ватой тонкостенную стеклянную трубку около 1.5 дюйма (~ 38 мм) длиной и $3/16$ дюйма (~ 5 мм) в диаметре. Она наполнена (согласно патенту США № 1644014) раствором хлористого палладия в смеси воды с ацетоном и герметически запаена.

При пользовании детектором ампула раздавливается, вследствие чего вата смачивается раствором палладия; затем она выставляется на 10 мин. под действие испытываемой атмосферы. При наличии в воздухе окиси углерода она вступает в реакцию с хлористым палладием и изменяет окраску ваты с коричневатого-желтого оттенка, свойственного раствору, через желтовато-черный, до черного — в зависимости от концентрации окиси углерода.

Химическая реакция заключается в восстановлении хлористого палладия окисью углерода с образованием тонко распыленного черного осадка металлического палладия, похожего по виду на сажу, осаждающегося на волокнах ваты. Степень протекания реакции зависит от концентрации окиси углерода, от времени воздействия и от температуры испытываемого воздуха.

Концентрация окиси углерода устанавливается путем сравнения окраски подвергшейся воздействию газа ваты с цветами на таблице стандартных окрасок. Таблица стандарт-

ных цветов представляет собой шкалу постепенно изменяющихся окрасок — от светложелтой (с оттенком серой) до черной. Эта шкала разделена на зоны, которые соответствуют разным количествам окиси углерода — от 0.01 до 0.1% по объему. В каждой зоне шкалы стандартов сделано круглое отверстие диаметром в $\frac{1}{4}$ дюйма $\sim$ (6 $\frac{1}{2}$ мм). Это отверстие дает возможность точного сравнения окраски ваты с окраской зон шкалы.

Так же, как окись углерода, меняют окраску ампулы пары газolina, этилен, водород и сероводород, что следует иметь в виду при пользовании этим методом.

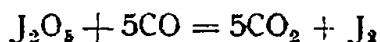
3. Методы с применением пятиокиси иода

Описание метода

Метод обнаружения и определения окиси углерода при помощи пятиокиси иода [9, 10, 11] очень точен. Он применим для анализа воздуха, загрязненного автомобильными выхлопными газами, рудничной атмосферы и разных других газовых смесей. Определение окиси углерода получается здесь непосредственно из химической реакции, и поэтому метод может быть использован для проверки других методов исследования окиси углерода.

Объемный процент окиси углерода может быть определен этим методом с точностью до 0.003 в пробах, содержащих менее 1.0% этого газа; обнаруживаемые этим методом концентрации — порядка 0.0005%.

Метод основан на реакции окиси углерода с пятиокисью иода, в результате которой освобождается иод и образуется углекислота, согласно уравнению



Освобождаемое при этом количество иода определяется титрованием, и так как объем пробы, пропущенной через аппарат, известен, то объемный процент окиси углерода в пробе может быть легко вычислен.

Метод определения окиси углерода заключается в следующем. Отмеренный объем исследуемого воздуха пропускается сначала через реагенты, служащие для удаления мешающих примесей; последние, присутствуя вместе с СО в пробе воздуха, могут также вступать в реакцию с пятиокисью иода и, таким образом, привести к ошибочным результатам. После очистки воздух пропускается через трубку с пятиокисью

иода, нагретую приблизительно до 150°C , а затем через поглотительный сосуд, содержащий десятипроцентный раствор иодистого калия, который задерживает иод, выделившийся по реакции. По окончании пропускания пробы воздуха через аппарат вся система продувается воздухом, свободным от окиси углерода, с целью перевода всего выделившегося иода в поглотительный сосуд. Содержимое этого сосуда затем титруется стандартным раствором гипосульфита, с крахмалом в качестве индикатора.

На фиг. 3 показана схема аппарата, сконструированного Горным бюро США, для определения содержания окиси углерода в воздухе, загрязненном автомобильными выхлопными газами, в которых имеются пары газаolina и непредельные углеводороды. Эти компоненты газовой смеси, реагирующие с пятиокисью иода, предварительно удаляются путем конденсации в специальной трубке, погруженной в жидкий воздух. В ней отделяются из пробы воздуха не только мешающие реакции с J_2O_5 углеводороды, но и водяные пары, сероводород и другие нежелательные газы и пары.

Работа на этом аппарате ведется следующим образом. Сосуд с пробой (пипетка), предназначенной для анализа, присоединяется к нижней части поплавкового клапанного затвора. Отсос действующий у выходного конца аппарата, просасывает воздух из сосуда через клапан, через ловушку, находящуюся в жидком воздухе, а затем через трубку с пятиокисью иода и поглотительный сосуд. Скорость просасывания пробы воздуха через аппарат может регулироваться при помощи винтового зажима на резиновой трубке, присоединенной к выходному концу прибора. Сосуд с пробой воздуха погружен в воду. По мере того как проба вытесняется, вода в сосуде поднимается, до тех пор пока весь объем пробы не окажется вытесненным. Поднимающаяся вода приводит в движение всплывающий клапан, который отделяет сосуд с пробой от остального аппарата. После этого при помощи отсосного приспособления через аппарат просасывают чистый воздух, поступающий через ртутный затвор. Как уже раньше было сказано, продувка чистым воздухом обеспечивает перенос всего выделившегося иода в раствор иодистого калия, находящийся в поглотительном сосуде. Тэг [9] нашел, что точность определения повышается, если аппарат продувается чистым воздухом в количестве, равном 3—4-кратному объему анализируемой пробы.

Предыдущее описание относится к аппарату, приспособленному для определения окиси углерода в воздухе, загрязненном автомобильными выхлопными газами. Аппарат может быть видоизменен в соответствии с иным составом анализи-