

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

© *И.Н. Пальваль¹, А.Ю.Мартынова²*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*¹ Пальваль Ирина Николаевна, канд. хим. наук, и.о. ст. научн. сотр. отдела аналитических исследований, стандартизации, метрологии и экологии (ОАИСМиЭ), e-mail: palyal05@gmail.com² Мартынова Алла Юрьевна, канд. техн. наук, зав. ОАИСМиЭ, гл. метролог, e-mail: martynova@ukhin.org.ua

Статья посвящена разработке методики измерения с целью установления максимальной разовой предельно допустимой концентрации тиосульфата натрия в воздухе рабочей зоны. Разработанная методика измерения массовой концентрации натрия тиосульфата в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом с установленными метрологическими характеристиками прошла научно-методическую экспертизу в ГП «Комитет по вопросам гигиенической регламентации» и после получения положительной рецензии согласована Главным государственным санитарным врачом Украины.

Ключевые слова: очистка коксового газа, натрия тиосульфат, воздух рабочей зоны, аэрозоль, класс опасности, ПДК, фотометрия.

Известно, что примерно до 30-40 % серы, содержащейся в угле, переходит в газообразные серосодержащие вещества, главным образом – в сероводород. Он составляет около 95 % всех содержащихся в коксовом газе сернистых соединений, остальные 5 % приходятся на органические сернистые соединения [1]. Примесь сероводорода в коксовом газе нежелательна в тех случаях, когда газ используют в качестве топлива, и тогда, когда он является химическим сырьем. Выделение сероводорода из коксового газа необходимо также и для защиты атмосферы от производственных выбросов. По международным экологическим стандартам коксовый газ необходимо очищать от сероводорода до 0,5 г/м³ [2]. В то же время, предельно допустимая концентрация сероводорода в рабочей зоне производственных помещений составляет 10 мг/м³ [3].

Современные методы очистки промышленных газов от сероводорода подразделяются, в соответствии с агрегатным состоянием поглотителя, на такие названия: сухие и мокрые. Мокрые способы очистки газа более экономичны, позволяют одновременно улавливать и цианистый водород, получая попутно различные продукты: коллоидная сера, серная кислота, сульфат аммония, тиосульфат натрия, роданистые соли.

На ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС» реализована технология получения тиосульфата натрия технического, применяемого в сельском хозяйстве, в строительной индустрии и в производстве синтетического волокна – нитрона. После перекристаллизации возможно получение чистого тиосульфата натрия (сорт «фото»), область применения которого еще более обширна. Его используют, чтобы удалить следы хлора после отбеливания тканей, для быстрого извлечения серебра из руд, фиксажа в фотографии, в качестве реактива в йодометрии, противоядия при отравлениях токсичной ртутью, а также другими тяжелыми металлами, цианидами. Тиосульфат натрия применяется и в медицинских целях, в т.ч. в дерматологии, а также в качестве противовоспалительного и противоожогового средства. Этот реактив используется и как оптимальная среда для определения молекулярной массы по снижению точки замерзания. Примечательно, что в пищевой промышленности тиосульфат натрия зарегистрирован в качестве пищевой добавки Е539.

В соответствии с требованиями санитарных норм и Системы стандартов безопасности труда, на предприятиях должен осуществляться контроль содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны (охрана труда). В местах применения вредных веществ II, III и IV классов должен осуществляться периодический контроль посредством отбора и анализа проб воздуха. В целях обеспечения безопасности персонала устанавливаются нормативы загрязнения атмосферного воздуха – ПДК_в и рабочей зоны ПДК_{р.з.}.

* Автор для переписки



В условиях производства натрия тиосульфат находится в воздухе преимущественно в виде аэрозоля. Несмотря на то, что данная соль относится к веществам IV класса опасности (малоопасные вещества)*, ее пыль является токсичной. При попадании внутрь организма человека она может вызывать рвоту, вялость, расстройство кровообращения, сердцебиение [4].

Работа по установлению максимальной разовой предельно допустимой концентрации ($\text{ПДК}_{\text{мр}}$) тиосульфата натрия в воздухе рабочей зоны была начата ГП «УХИН» и ГП «Комитет по вопросам гигиенической регламентации» МОЗ Украины еще в 2012 году. Были проведены исследования по обоснованию $\text{ПДК}_{\text{мр}}$ и установлению класса опасности. Но из-за отсутствия методики измерения массовой концентрации натрия тиосульфата для контроля его содержания в воздухе рабочей зоны, норматив не был утвержден. Поэтому в 2016 году эта работа была возобновлена именно с разработки методики измерения (МИ).

Наиболее широко известный и используемый в аналитической химии метод определения тиосульфата натрия в растворах – титриметрический, основанный на реакции тиосульфата натрия с йодом. Однако титриметрические методы не обладают достаточной чувствительностью для их использования при контроле загрязнения воздуха рабочей зоны.

Известен метод измерения содержания тиосульфата натрия в воздухе, основанный на определении ионов натрия атомно-абсорбционным методом. Однако его нельзя использовать в качестве основы при разработке методики измерения, как не обладающий достаточной селективностью из-за влияния других солей натрия (гидрокарбоната, роданида).

В основу предложенного нами метода положено измерение оптической плотности раствора с остатком йода после его взаимодействия с натрия тиосульфатом, аэрозоль которого отобран на аэрозольный фильтр из воздуха рабочей зоны.

С целью выбора длины волны для проведения измерения снимали электронный спектр поглощения йода (рис. 1). В качестве аналитической линии в МИ выбрана длина волны 350 нм, что соответствует второму максимуму поглощения йода (рис. 1). Калия йодид, используемый при приготовлении стандартного раствора йода с целью улучшения его растворимости, поглощает в диапазоне до 266 нм и не оказывает мешающего влияния при выполнении измерений.

Были проведены дополнительные исследования по повышению чувствительности и возможному расширению диапазона измерений. Для этого использовали известный в йодометрии индикатор – раствор крахмала. Снимали элек-

тронный спектр поглощения комплекса йода с крахмалом (рис. 2). В качестве рабочей длины волны в этом случае выбрано значение 590 нм. Добавление крахмала к рабочему раствору йода позволяет применять более разбавленные растворы йода ($c \approx 1,5 \times 10^{-4}$ моль/дм³), тем самым предоставляя возможность измерения более низких концентраций натрия тиосульфата, сокращения расход воздуха при отборе проб.

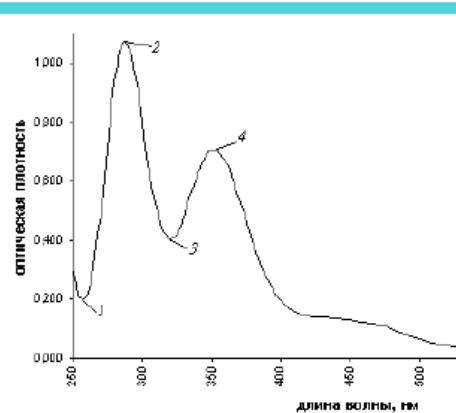


Рис. 1 Спектр поглощения йода ($c = 0,006$ моль/дм³):
1 – 257 нм; 2 – 287 нм; 3 – 320 нм;
4 – 351 нм

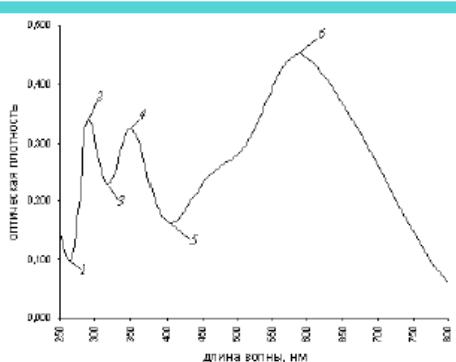


Рис. 2 Спектр поглощения комплекса йода с крахмалом ($c = 0,0015$ моль/дм³): 1 – 259 нм; 2 – 290 нм;
3 – 318 нм; 4 – 351 нм; 5 – 406 нм; 6 – 590 нм

Основываясь на результатах предварительных исследований по установлению $\text{ПДК}_{\text{мр}}$ натрия тиосульфата в воздухе рабочей зоны, рассчитали диапазон методики с целью обеспечения измерения $\frac{1}{2}$ $\text{ПДК}_{\text{мр}}$ и диапазон градуировоч-

* Материалы по обоснованию $\text{ПДК}_{\text{рз}}$ тиосульфата натрия. – К.: Национальная академия медицинских наук Украины, ГП «Институт медицины труда», 2012.

ного графика. Исходя из полученных результатов расчетов, в разработанной методике достигается необходимая чувствительность без использования раствора крахмала.

Массу натрия тиосульфата в анализируемом растворе находят с помощью рассчитанных параметров градуировочной характеристики, которая описывается полиномом 2-й степени (рис. 3). Для приготовления стандартного раствора при построении градуировочного графика используют стандарт-титр йода.

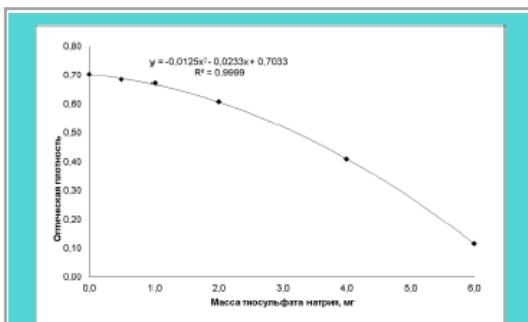


Рис. 3 Градуировочный график для определения массовой концентрации натрия тиосульфата в воздухе рабочей зоны

Предел обнаружения натрия тиосульфата в подготовленном в фотометрированию растворе – 0,5 мг, что соответствует массовой концентрации натрия тиосульфата в воздухе рабочей зоны 3,3 мг/м³ при отборе 150 дм³ воздуха. Это ниже ½ ПДК_{мр} натрия тиосульфата в воздухе рабочей зоны. МИ позволяет проводить измерения натрия тиосульфата в воздухе рабочей зоны в диапазоне массовых концентраций от 4,0 мг/м³ до 45 мг/м³.

Измерению мешают восстановители (например, натрия роданид), если их концентрация в подготовленном растворе пробы превышает 0,05 мг.

Методика разработана в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 «Система стандартов безопасности труда

(ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» и ГОСТ 8.010-99 ГСИ. «Методики выполнения измерений. Основные положения». Разработанная методика измерения (МИ) массовой доли натрия тиосульфата в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом (МВ № 00190443-6-16) с установленными метрологическими характеристиками прошла научно-методическую экспертизу в ГП «Комитет по вопросам гигиенической регламентации» и после получения положительной рецензии согласована главным государственным санитарным врачом Украины.

Пакет документов с материалами по установлению натрия тиосульфата в воздухе рабочей зоны и разработанная методика были переданы в комиссию Комитета по вопросам гигиенической регламентации. Установленное значение величины ПДК_{мр} натрия тиосульфата в воздухе рабочей зоны составляет 10 мг/м³.

После согласования методика измерения передана в лабораторию защиты окружающей среды ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС», где апробирована в производственных условиях в цехе по производству натрия тиосульфата.

Библиографический список

1. Коляндр Л.Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования / Л.Я. Коляндр. – Харьков: Научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1962. – 468 с.

2. Назаров В.Г. Перспективные технологии очистки коксового газа от сероводорода, чистого водорода и аммиака для российских предприятий / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.intechco.ru/docs/met2008.pdf>

3. ГОСТ 12.1.005-88 «Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

4. ГОСТ 244-76 «Натрия тиосульфат кристаллический. Технические условия».

Рукопись поступила в редакцию 02.10.2017

DETERMINATION OF THE CONTENT OF SODIUM THIOSULPHATE IN THE AIR OF THE WORK AREA

© L.N. Palval, PhD in chemical sciences, A.Yu. Martynova, PhD in technical sciences (SE "UKHIN")

The article is devoted to the development of a measurement technique for determining the maximum permissible concentration of sodium thiosulfate in the air of the work area. The developed procedure for measuring of the mass concentration of sodium thiosulphate in the air of the work area using a photometric method with defined metrological characteristics passed a scientific and methodological examination in the State Enterprise "Committee on Hygienic Regulation" and after receiving a positive review was agreed by the Chief State Sanitary Doctor of Ukraine.

Keywords: cleaning of coke oven gas, sodium thiosulfate, air of work area, aerosol, hazard class, MPC, photometry.



ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ТІОСУЛЬФАТУ НАТРІЮ У ПОВІТРІ РОБОЧОЇ ЗОНИ

© І.М. Пальваль, к.х.н., А.Ю. Мартинова, к.т.н. (ДП «УХІН»)

Стаття присвячена розробці методики вимірювання з метою встановлення максимальної разової гранично допустимої концентрації тіосульфату натрію в повітрі робочої зони. Розроблена методика вимірювання масової частки натрію тіосульфату в повітрі робочої зони фотометричним методом з встановленими метрологічними характеристиками пройшла науково-методичну експертизу в ДП «Комітет з питань гігієнічного регламентування» і після отримання позитивної рецензії узгоджена Головним державним санітарним лікарем України.

Ключові слова: очистка коксового газу, натрію тіосульфат, повітря робочої зони, аерозоль, клас небезпеки, ГДК, фотометрія.
