

3413

Ар Р

6297

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ИНСТИТУТ ГОРНОГО ДЕЛА

МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ
И ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОКИСИ УГЛЕРОДА
ДЛЯ РУДНИЧНЫХ ЦЕЛЕЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1982 ЛЕНИНГРАД

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ИНСТИТУТ ГОРНОГО ДЕЛА

Д.р.
6297

МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ
И ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОКИСИ УГЛЕРОДА
ДЛЯ РУДНИЧНЫХ ЦЕЛЕЙ

(ПО РАБОТАМ ГОРНОГО БЮРО США)

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
М • С К В А 1943 Л Е Н И Н Г Р А Д

ЕВ_1943_AKS_910

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 заграничных, 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 0.010% 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 светлокоришнево-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.

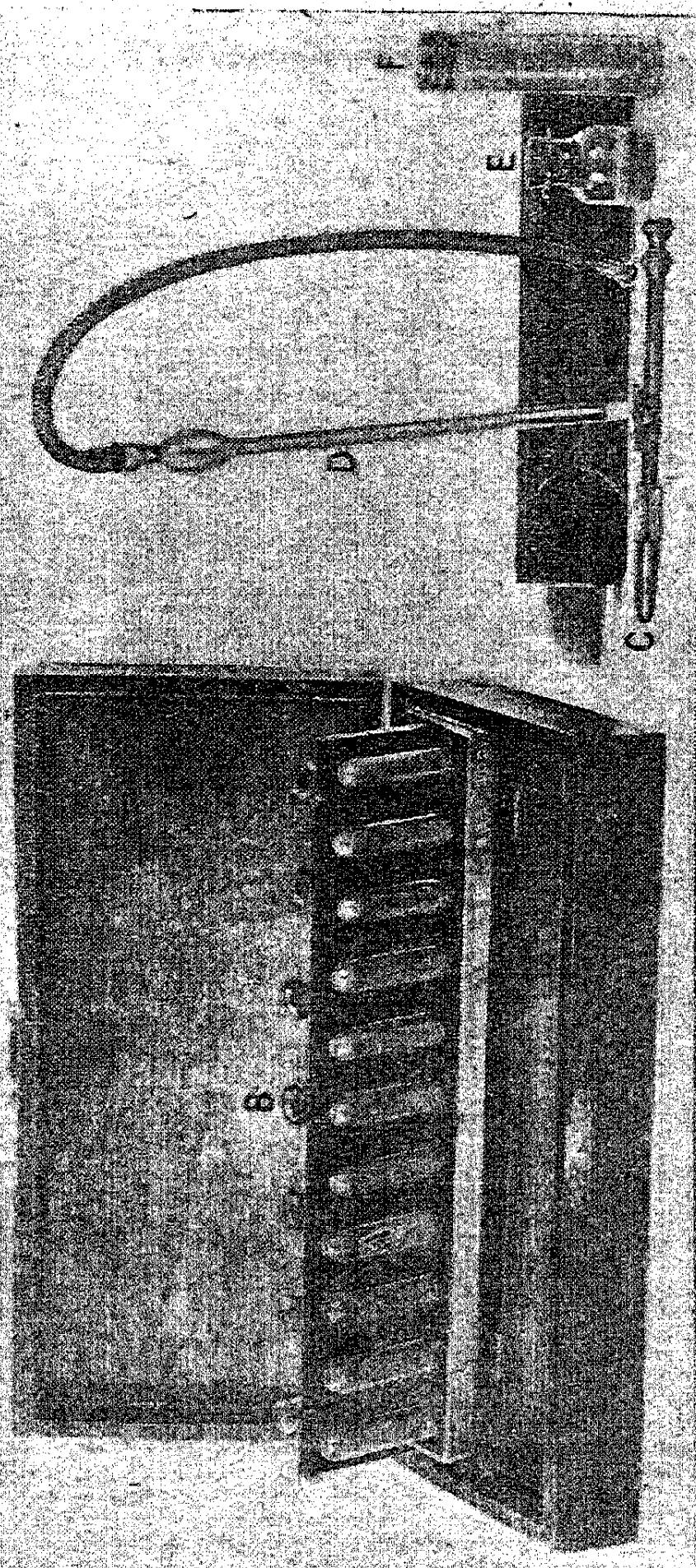
Когда раствор крови введен в сосуд с пробой воздуха, его приводят в горизонтальное положение и медленно вращают в течение 15—20 мин. для того, чтобы дать возможность окиси углерода прореагировать и притти в равновесие с гемоглобином крови. После этого переливают раствор крови в небольшую пробирку (объемом в 3 см³), прибавляют около 0.01 г смеси пирогаллола и таннина 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.

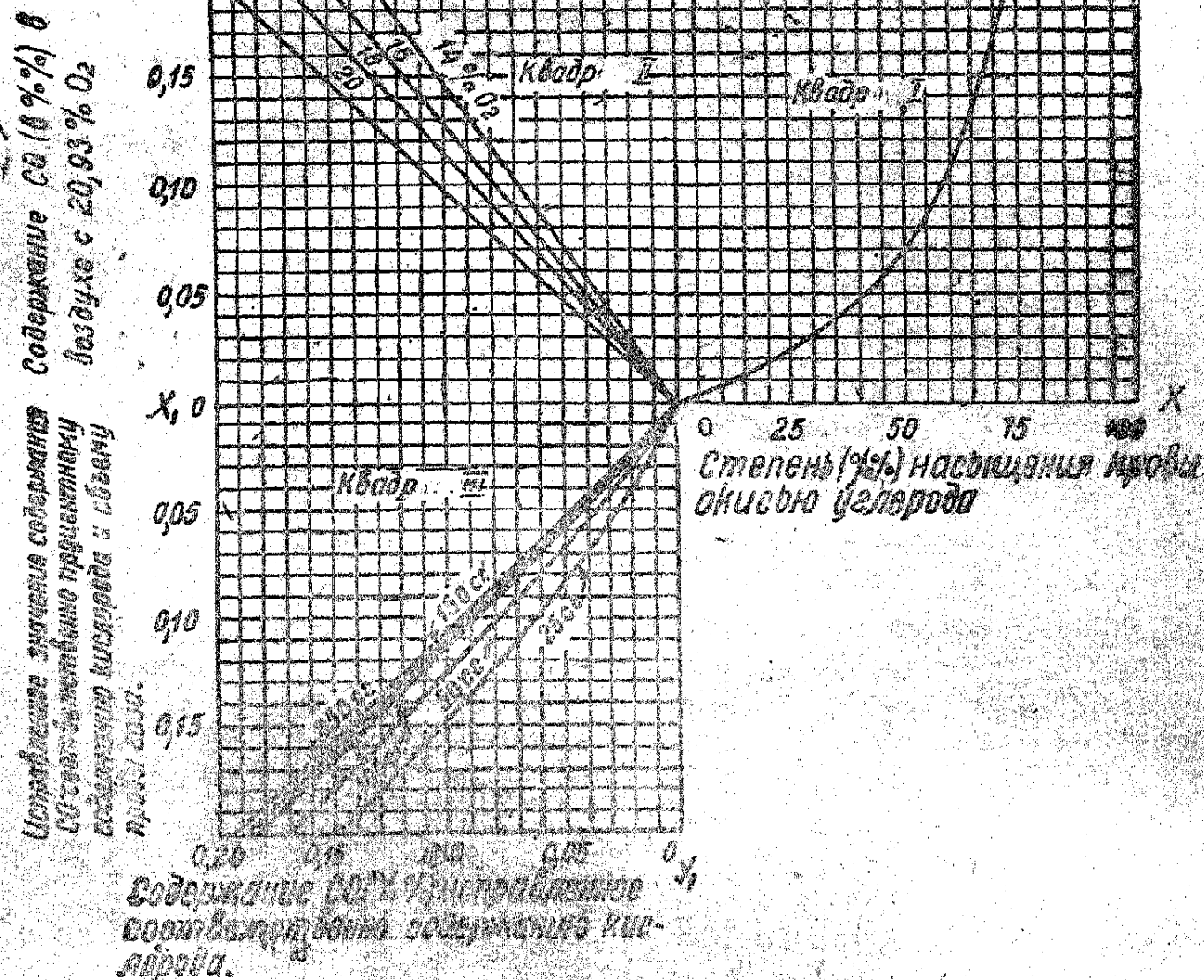
На фиг. 1 показаны необходимые для работы по пирогалло-танниновому методу принадлежности.

Объемный процент содержания окиси углерода в пробе воздуха высчитывается 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. Пирогальново-таннинный 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 63 до 73° по Фаренгейту (или 17,3° и 22,8° 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 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 ОХ и из соответствующей точки восстанавливается перпендикуляр до пересечения с кривой. От этой точки кривой далее следуют налево по горизонтали до оси ОУ, 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 ОУ 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 ОХ, 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 ОУ₁. 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 газолина, этилен, водород и сероводород, что следует иметь в виду при пользовании этим методом.

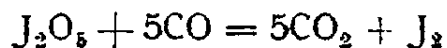
3. Методы с применением пятиокиси иода

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 высчитан.

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

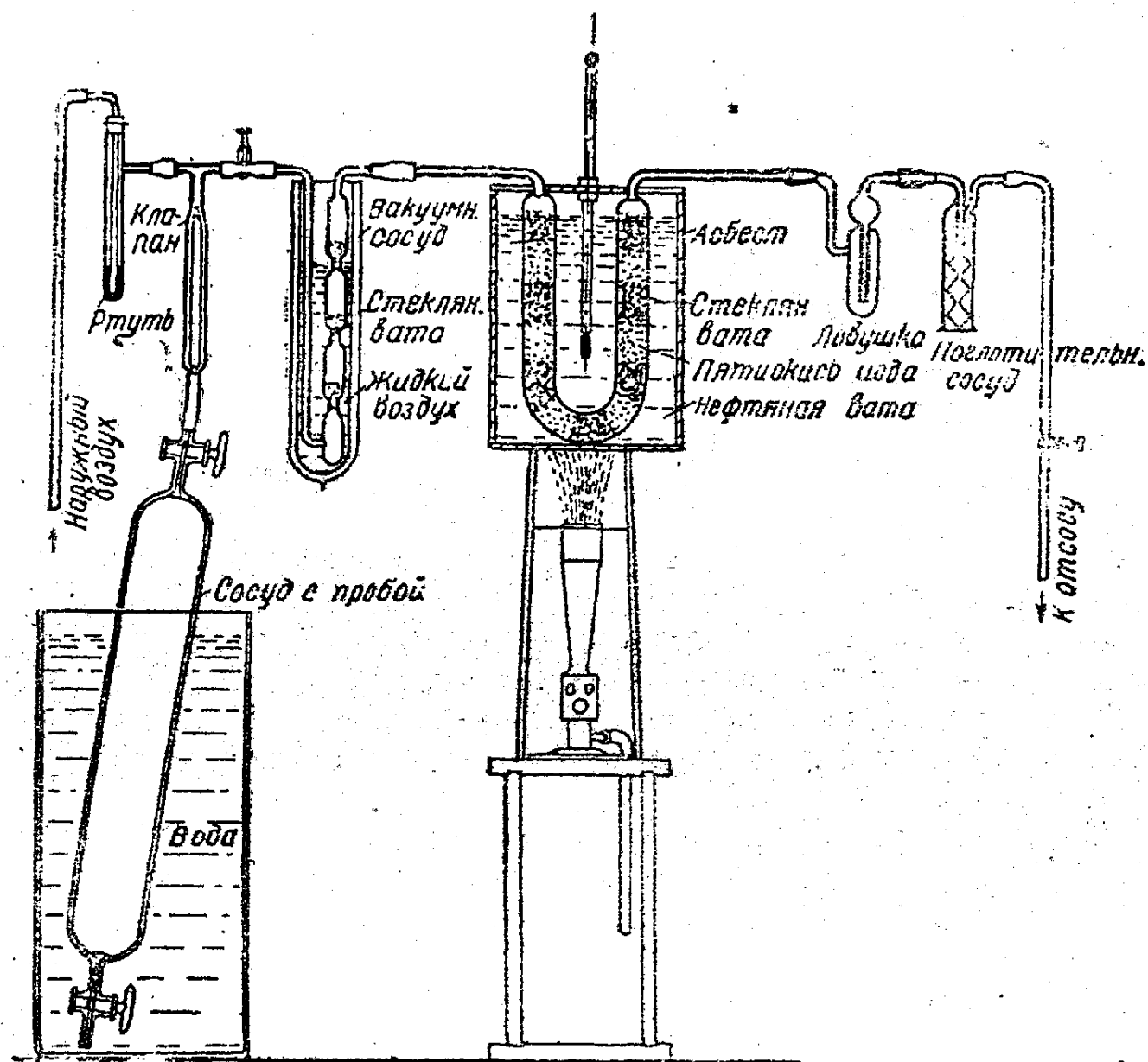
иода, нагретую приблизительно до 150°C , а затем через поглотительный сосуд, содержащий десятипроцентный раствор иодистого калия, который задерживает иод, выделившийся по реакции. По окончании пропускания пробы воздуха через аппарат вся система продувается воздухом, свободным от окиси углерода, с целью 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 I_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-

руемого воздуха путем введения специальных реагентов для удаления других, мешающих анализу газов.



Фиг. 3. Аппарат с пятиокисью иода для определения окиси углерода, использующий жидкий воздух для удаления мешающих анализу газов.

Бюро стандартов США разработало аппарат [11] для определения окиси углерода в газообразных продуктах горения топлива. Для удаления мешающих газов пользуются раствором хромовой кислоты в серной. Раствор нагревается до 100°C , при этой температуре он количественно поглощает сернистый газ, сероводород и непредельные углеводороды. Затем в трубке с пятиокисью фосфора улавливаются брызги кислоты и остаточная влага из пробы воздуха перед ее поступлением в трубку с пятиокисью иода.

Холдэн и Грэхэм [10] описывают аппарат для определения окиси углерода в рудничной атмосфере; в нем газопромывное

устройство содержит набор очистителей, поставленных один за другим в следующем порядке: крепкий раствор брома в бромистом калии, крепкий раствор едкого натра, кусковый едкий натр или другой подобный поглотитель из едкой щелочи, активированный древесный уголь и пятиокись фосфора.

Для определения малых количеств окиси углерода в этилене Уэлтон и Дрейк [12] пользуются набором очистителей в следующей очередности: дымящая серная кислота, концентрированная серная кислота, натронная известь и пятиокись фосфора.

Нижеследующие указания имеют общее значение для метода с применением пятиокиси иода.

Надо озаботиться получением пятиокиси иода максимальной чистоты. Согласно опыту некоторых исследователей, пятиокись иода, приготовленная с хлорноватой кислотой, должна предпочитаться пятиокиси, приготовленной окислением иода дымящей азотной кислотой. Перед употреблением пятиокись иода должна быть подвергнута предварительной обработке: ее нагревают до температуры от 220 до 230°C и одновременно пропускают через нее сухой воздух, свободный от окиси углерода, до тех пор, пока раствор иодистого калия при титровании не будет обнаруживать какого-либо постоянного количества иода, которое явится постоянной поправкой при анализе¹.

Трубочка с пятиокисью иода обычно содержит 30—40 г этого вещества, уложенного перемежающимися со стеклянной ватой слоями. Это количество пятиокиси иода дает возможность пропускать через аппарат пробу воздуха со скоростью от 50 до 100 мл/мин. Некоторые исследователи утверждают, что удовлетворительные результаты могут быть получены с гораздо меньшим количеством пятиокиси иода.

¹ Авторы правильно указывают на прецизионность иодометрического анализа CO с J_2O_5 при обязательной чистоте и термической устойчивости препарата. Титрование иода принадлежит к самым точным методам объемного анализа и позволяет определять самые низкие концентрации CO. Желая воспользоваться этим методом путем прямого титрования выделяющегося иода должны приготовить J_2O_5 хлорноватой кислоты (см. например, М. К. Гродзовский. Анализ воздуха, 1931). Обычная пятиокись иода, применяющаяся в лабораториях, недостаточно чиста и обладает отрицательным свойством в нагретом состоянии выделять иод, даже при пропускании через нее чистого воздуха, вследствие процесса термического разложения в присутствии хотя бы ничтожных следов примесей. Продолжительная продувка нагретого до 220—230° C препарата пятиокиси иода сухим чистым воздухом при малой скорости (около 1½ л/час) дает препарат с постоянной скоростью термического разложения, что позволяет, вводя поправку на количество выделяющегося при этом иода, применять способ иодометрического определения окиси углерода титрованием иода тиосульфатом натрия (гипосульфитом).

Если проба воздуха содержит более 0,3% окиси углерода, то выделившийся иод может осадиться на стеклянных поверхностях аппарата. Этого можно избежать, если аппарат после пропускания пробы будет промыт воздухом в количестве, способном полностью испарить весь конденсированный иод, который затем должен быть полностью уловлен поглощением.

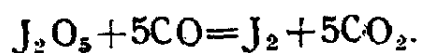
Части аппарата между трубкой с пятиокисью иода и поглотительным сосудом предпочтительнее соединять друг с другом стеклянными шлифами, а не резиновыми соединителями. При отсутствии шлифов можно производить соединение трубок и без них, оттянув одну из трубок и вставив ее в другую, как это показано на фиг. 3.

Концентрация (титр) употребляемого раствора тиосульфата натрия должна быть подобрана в соответствии с предполагаемым порядком концентрации окиси углерода в пробе. При низкой (несколько сотых процента) концентрации окиси углерода рекомендуется применять тиосульфат $n/5000$.

Имеются некоторые разногласия о наивыгоднейшей рабочей температуре для метода с пятиокисью иода. Температуры, предлагаемые разными исследователями, варьируют в пределах от 90 до 170°C. Горное бюро США считает подходящей температуру в 150°C.

Водород мешает точности определения окиси углерода, так как он частично окисляется при прохождении через пятиокись иода. Этот газ нелегко удалить из пробы воздуха как химическим, так и физическим путем; однако до тех пор, пока количество водорода в пробе воздуха не будет значительно превышать количество окиси углерода, полученная ошибка большого значения иметь не будет¹.

¹ При анализе CO в газовой смеси при помощи пятиокиси иода прибор Реберга служит для определения количества углекислоты, образовавшейся по реакции



Присутствующий в газовой смеси водород не мешает этому определению, так как при его взаимодействии с пятиокисью иода по реакции



образуются только вода и иод. Вода здесь совершенно не вредит, а выделившийся иод удерживается специальной поглотительной трубкой, пропускающей одновременно углекислоту без каких-либо следов поглощения. Это также является преимуществом методики определения CO₂ из CO в приборе Реберга перед излагаемой в настоящей работе методикой иодометрического титрования.

Внесение такой поправки возможно далеко не всегда, так как не всякий препарат пятиокиси иода удается «выдуть» до постоянства поправки. Поэтому более надежной следует считать методику улавливания образовавшейся при окислении СО углекислоты в титрованный раствор едкого барита с последующим обратным оттитровыванием непрореагировавшего остатка едкого барита титрованным раствором соляной кислоты. Этот процесс, применяемый у нас повсеместно в санитарно-гигиенических и рудничных газоаналитических лабораториях при анализе воздуха на содержание окиси углерода, называется «методом Реберга для определения СО». Подробное описание метода можно найти в руководствах по анализу воздуха: 1) А. С. Житкова, Методика определения вредных газов и паров в воздухе, Оборонгиз, 1939, 2-е изд., стр. 31—59, 2) Н. В. Лукин, Руководство для лаборантов по анализу рудничного воздуха, ГОНТИ, 1938, стр. 106—130.

Гуламитовый детектор

В гуламитовом детекторе [3, 4, 5, 6] используется активированная пятиокись иода. Этот детектор применим для обнаружения окиси углерода в атмосфере рудников после пожаров и взрывов, а также в любой другой атмосфере, могущей содержать около 0.1% этого газа или больше.

Детектор дает возможность полуколичественного определения окиси углерода в концентрациях от 0.1 до 1.0% (некоторые опытные экспериментаторы утверждают, что этот диапазон может быть расширен до пределов от 0.05 до 2.0% при некотором изменении обычной техники определения описываемой ниже).

Гуламит, используемый в детекторе, представляет собой смесь пятиокиси иода и дымящей серной кислоты, нанесенную на гранулы пемзы.

При соприкосновении гуламита с окисью углерода пятиокись иода разлагается с выделением иода, и первоначально белые гранулы изменяют цвет, в зависимости от концентрации окиси углерода в испытуемой атмосфере, сначала на синевато-зеленый с возрастающей интенсивностью окраски, затем на фиолетовый и, наконец, на черный.

Так как гуламит портится от влаги, его заготавливают в маленьких стеклянных герметически запаянных трубочках.

Такие газы и пары, как ацетилен, алкоголь, аммиак, бензин, эфир, этилен, газолин, сероводород, хлористый водород и натуральный газ, содержащий высшие гомологи парафиновых углеводородов, также вызывают окраску гуламита, что может повести к ошибочным результатам. Эти, искажающие результат, газы удаляются пропусканием пробы воздуха, перед введением ее в трубочки, содержащие гуламит, через активированный древесный уголь. Углекислота, четыреххлористый углерод, хлор, водород, метан, двуокись азота, фосген, сернистый газ не изменяют цвета гуламитовых трубочек.

Подлежащая исследованию проба воздуха засасывается резиновым баллоном (грушей) сначала через металлический цилиндр, наполненный активированным древесным углем, а затем прогоняется сквозь стеклянную трубочку, содержащую гуламит. Укрепленная рядом с ней другая стеклянная трубка-шкала содержит пять порций стандартных окрашенных гранул пемзы, соответствующих содержанию окиси углерода от 0.1 до 1.0%.

Детали конструкции детектора показаны на фиг. 4. Правила пользования гуламитовым детектором заключаются в следующем:

1. Выжать баллон один или два раза, чтобы удалить из детектора влагу, и наполнить его испытываемой газовой смесью.

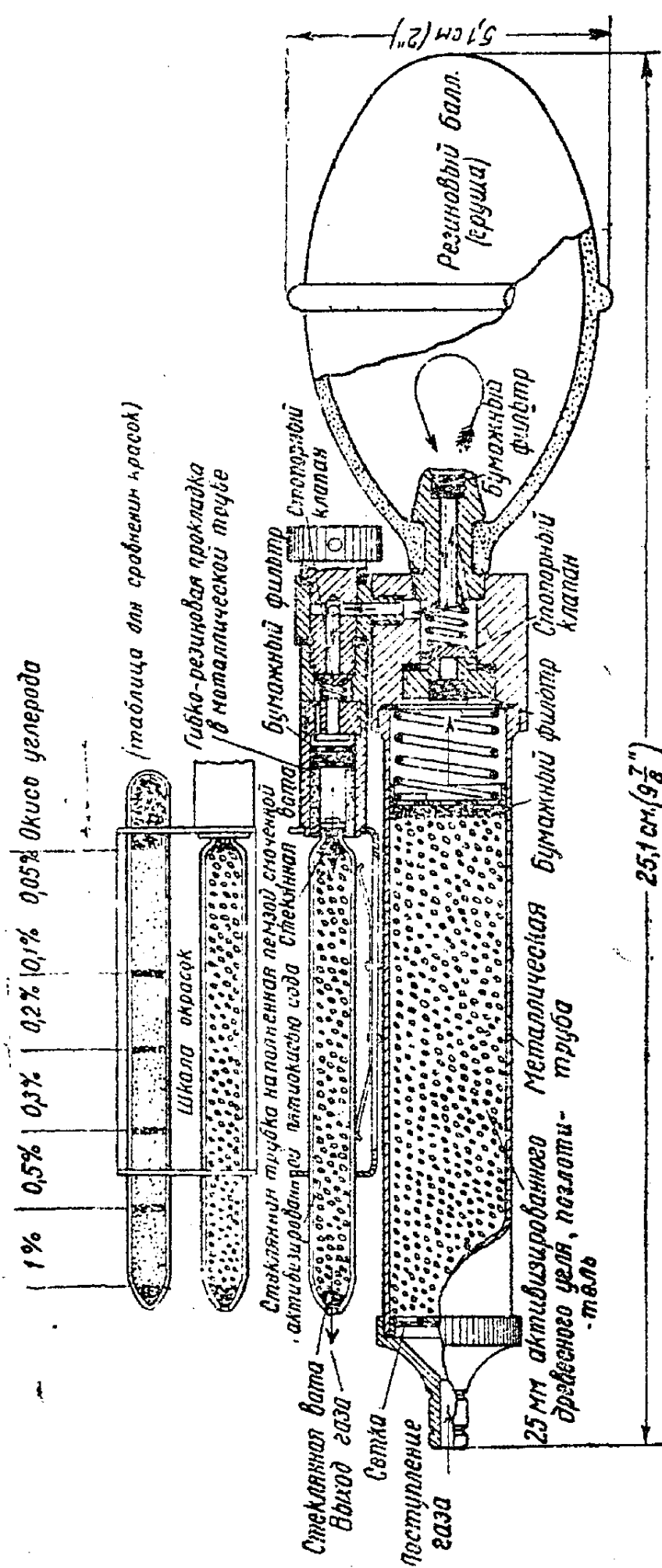
2. Обломить оба кончика гуламитовой трубочки и плотно вставить ее в прибор, так чтобы заплечики трубочки плотно прилегали к резиновому соединителю.

3. Выжать баллон десять раз, сжимая его каждый раз полностью. Это заставит пройти через гуламитовую трубочку около 700 см³ испытываемой пробы. Из трубочки в момент, когда баллон выжимается, должен выходить небольшой дымок серного ангидрида.

4. После того как баллон выжат десять раз, сравнивают полученную окраску пемзы, если таковая образовалась, со стандартными красками, находящимися в трубке, и отмечают соответствующее процентное содержание окиси углерода. При слабых концентрациях окиси углерода окраска в гуламитовой трубке быстро бледнеет, поэтому сравнивать надо немедленно.

5. Если после 10 нажатий баллона не получается окраски пемзы, сравнимой с окрасками стандартов, то опыт надо повторить с количеством нажатий баллона, кратным 10, и с последующим внесением поправки в первоначально полученный результат. Например, если окраска, соответствующая 0.1% концентрации, была получена при 20 последовательных нажатиях баллона, то концентрация окиси углерода в пробе воздуха будет около 0.05%; если окраска, соответствующая 1.0% концентрации, была получена при пяти нажатиях баллона, то это значит, что детектор показывает концентрацию в 2.0%.

6. Гуламитовую трубку необходимо немедленно после окончания испытания вынуть из прибора. Если предполагается использовать трубку еще раз, то ее концы должны быть закрыты резиновыми колпачками, чтобы предохранить содержимое от сырости. Если окраска трубки не пропадает или переходит в желтый цвет, то трубку нужно заменить новой.



Фиг. 4. Деталь окисьюглеродного детектора с пятиокисью ванадия.

4. Гопкалитовый метод

Стационарный гопкалитовый регистратор окси углерода

Горное бюро США сконструировало аппарат [13], который непрерывно показывает и регистрирует концентрацию окиси углерода в воздухе и в некоторых других газовых смесях.

Регистратор окиси углерода был первоначально разработан для количественного определения и записи содержания окиси углерода в атмосфере транспортных туннелей, загрязненной выхлопными автомобильными газами. Во многих подобных туннелях с помощью вентиляторов поддерживается такой режим проветривания, чтобы концентрация окиси углерода в туннельной атмосфере не превышала некоторой заранее определенной величины, например 0.025% по объему. Регистратор может быть снабжен приспособлением, которое дает звонок, как только концентрация окиси углерода в туннеле достигнет этой величины, или же может быть электрически соединен с реле, управляющими действием вентиляторной установки таким образом, что либо увеличивается скорость вращения вентиляторов, либо вводятся в действие резервные вентиляторы.

Чувствительность регистратора окиси углерода может быть отрегулирована для тех условий, в которых его предполагается использовать.

Чувствительность аппарата может достигать 0.0001% окиси углерода по объему. Регистратор вообще приспособлен к определению сравнительно низких концентраций окиси углерода в воздухе. Большие концентрации могут быть определены путем разбавления пробы известным количеством воздуха с последующим пересчетом записанной концентрации.

Работа регистратора окиси углерода основана на следующих принципах.

Подлежащий анализу воздух пропускается через ячейку, содержащую известный катализатор «гопкалит» [14], который вызывает химическое соединение окиси углерода с кислородом, при нормальной температуре. Реакция сопровождается выделением теплоты, количество которой зависит от концентрации окиси углерода. Часть теплоты теряется вследствие теплопроводности прибора, а остающаяся теплота повышает температуру самих газов, катализатора и предметов, которые находятся в контакте с катализатором. Следовательно, если проба пропускается через ячейку с постоянной скоростью, то температура катализатора будет пропорциональна концентрации окиси углерода в пробе (при прохождении пробы через

ячейку с определенной скоростью практически окисляются постоянная доля наличной окиси углерода, вне зависимости от концентрации окиси углерода). Термопары, которые генерируют электрические потенциалы пропорционально разности температур их спаев, смонтированы в ячейке катализатора так, что одна серия спаев¹ подвергается воздействию температуры, развившейся внутри катализатора, в то время как вторая серия спаев² не подвергается такому воздействию. Величина электрического потенциала, развиваемого цепью термопар, пропорциональна концентрации окиси углерода. Регистрирующий потенциометр, включенный в цепь термопар, указывает и записывает концентрацию. Потенциометр может приводить в действие аварийные сигналы и контрольные электрические реле, управляющие вентиляторами.

Так как часть теплоты реакции теряется и часть окиси углерода (в зависимости от скорости протекания воздуха) обычно проходит через ячейку не окислившись, то данные записи, получаемые на регистрирующем потенциометре, могут иметь только эмпирический характер, и аппарат должен быть калиброван пропусканием через него воздуха с точно известным содержанием окиси углерода, при параллельном наблюдении записываемых показаний прибора.

Термопары, погруженные в катализатор, соединены между собой последовательно, так что электрический потенциал, развиваемый этой системой, является суммой потенциалов всех термопар. Чувствительность аппарата зависит от количества термопар в ячейке катализатора, так как для всякой данной температуры ячейки общий потенциал, развиваемый всей системой термопар (а следовательно, и величина показаний регистрирующего потенциометра) находится в зависимости от количества термопар. Ячейки, сконструированные Горным бюро, содержали 6, 12, 24, 48 или 96 термопар, в зависимости от требуемой чувствительности. При помощи ячейки из 96 термопар, присоединенных к регистрирующему потенциометру с несколькими измерительными диапазонами шкал, соответствующих 5,10 и mY, могут быть определены концентрации в пределах от 0.0001 до 0.08% окиси углерода.

При меньшем количестве термопар чувствительность аппарата пропорционально снижается, но вместе с тем расширяется верхняя граница диапазона концентраций, которые могут быть им определены.

Влага и некоторые другие примеси вредно действуют на голкалит, поэтому проба воздуха предварительно пропускает-

¹ «Горячие» спаи термопар.

² «Холодные» спаи термопар.

ся через соответствующие реагенты для удаления из нее нежелательных составных частей перед поступлением в ячейку с катализатором.

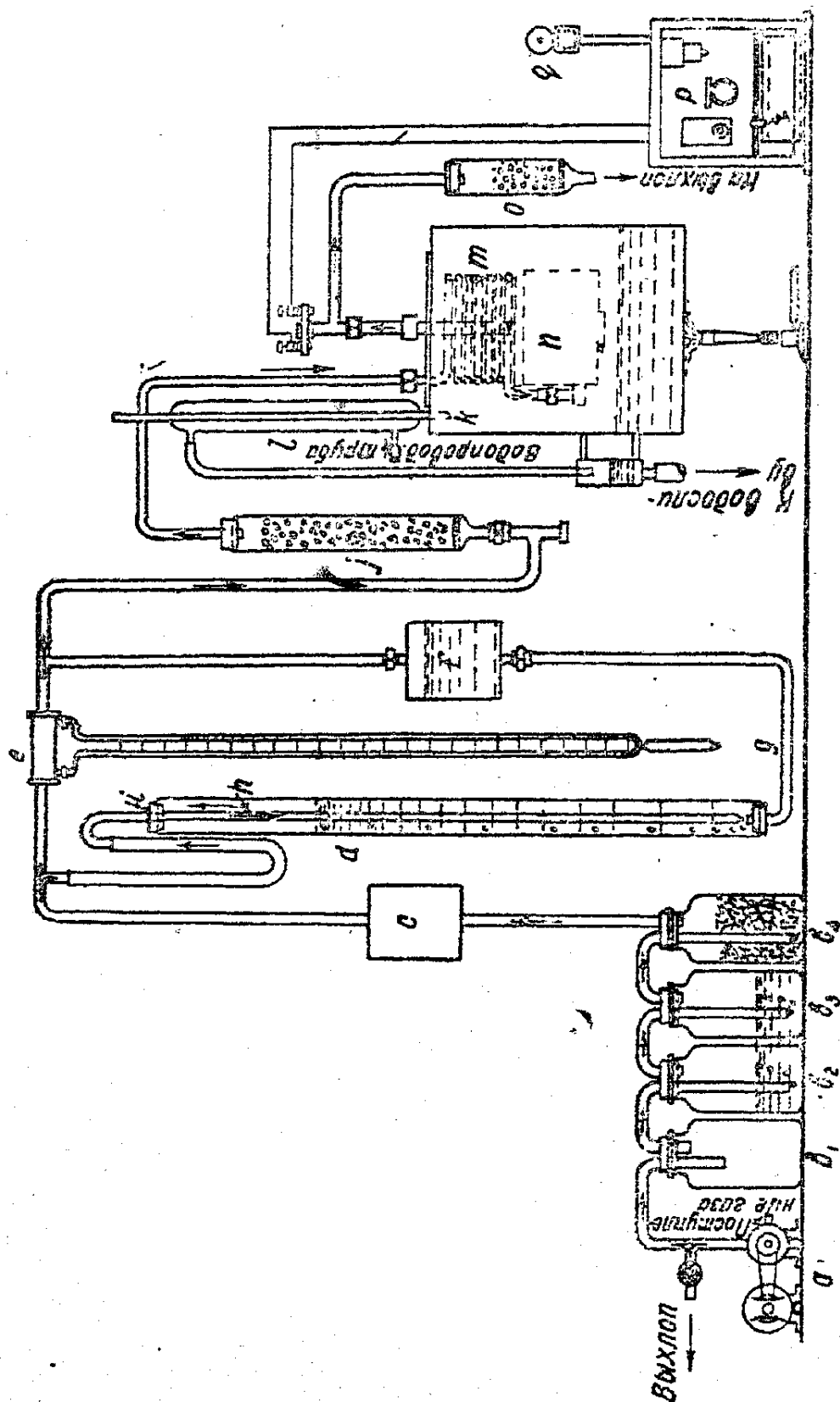
Температура ячейки должна поддерживаться во время работы на постоянном уровне. Для этой цели ячейку обыкновенно окружают ванной из горячей воды или пара. Поддержание катализатора при температуре около 100°C предотвращает также возможность адсорбции катализатором каких-либо количеств водяных паров, которые почему-либо могли проскочить через осушитель непоглощенными.

На фиг. 5 представлена схема регистратора окиси углерода. Стрелки показывают направление потока газа.

Анализируемый воздух засасывается по трубам из соответствующего источника при помощи насоса *a*, приводимого в движение мотором, который в то же время продувает воздух через аппарат. Избыток воздуха выпускается наружу при помощи показанного на фигуре избыточного вентиля. Воздух проходит через склянки *b*₁, *b*₂, *b*₃ и *b*₄; вторая и третья склянки содержат концентрированную серную кислоту для осушки воздуха и для удаления других газов, растворяемых ею или задерживаемых; первая и четвертая склянки служат в качестве ловушек для серной кислоты с целью предотвращения возможности попадания ее в другие части аппарата. Затем воздух проходит через патрон *c*, который содержит смесь гранулированного активированного древесного угля и натронной извести, и фильтры из гигроскопической ваты. Они пропускают воздух и окись углерода, удерживая в то же время другие газообразные компоненты или взвешенные частицы, которые могли бы нанести существенный вред катализатору. Водород, метан и некоторое количество угольной кислоты могут оставаться в воздухе; их влияние рассматривается в дальнейшем.

Приспособление, обозначенное буквами *b*, *f*, *g*, *h*, поддерживает постоянную разницу давлений у диафрагмы реометра *e*, манометрическая трубка которого наполнена водой. Скорость потока воздуха, проходящего через аппарат, регулируется поднятием или опусканием трубки *h*, в то время как подача воздуха насосом *a* поддерживается на таком уровне, чтобы он все время проходил через трубку *h* и выходил наружу в отверстие *i*. Затем воздух поступает в патроны *j*, содержащий плавленый гранулированный хлористый кальций, для удаления могущих (добавочно) попасть в прибор водяных паров и затем в паровую баню *k*, которая может обогреваться газовым пламенем. Обратный холодильник *l* предотвращает улетучивание пара наружу и в то же время действует как клапан, поддерживающий внутреннее пространство бани при

атмосферном давлении. Воздух, пройдя через змеевик *m*, находящийся в паровой бани, подогревается до температуры паровой бани и поступает в ячейку *n*, содержащую катализатор и термопары. Трубка *o*, наполненная хлористым кальцием,



Фиг. 5. Схема основных частей регистратора окиси углерода.

защищает катализатор от влаги в периоды бездействия аппарата. Проводники системы термопар выходят наружу из ячейки *n* через верх выпускной трубки и соединены с регистри-

рующим потенциометром. Предупредительное сигнализационное приспособление присоединено к потенциометру.

На фиг. 6 показаны детали ячейки. Термопары расположены последовательно на слюдяных пластинках, вмонтированных в ячейку. Места спаев (не показаны) термопар отогнуты под прямым углом вперед от слюдяных пластинок для обеспечения лучшего омывания газами и быстрого реагирования на изменения температуры. Два проводника от системы термопар выведены к контактам наверху паровой бани. Нижние спаи термопар¹ окружаются гранулированной пемзой или, лучше, гопкалитом, каталитическая активность которого полностью разрушена предварительным прокаливанием его в течение одного часа при температуре от 800 до 900°C. Верхние спаи² термопар окружаются каталитически активным гранулированным гопкалитом, который сообщает им повышение температуры (в результате окисления окиси углерода). Воздушное пространство вокруг ячейки изолирует ее от потерь тепла в окружающее пространство.

Существует оптимальная скорость прохождения газа через ячейку, обуславливающая получение максимального электрического потенциала от системы термопар. Эта наимыгоднейшая скорость варьирует, в зависимости от количества термопар в системе. При оптимальной скорости небольшие изменения газового потока не оказывают сильного влияния на получаемые отсчеты.

Как раньше уже было указано, водород, метан и некоторое количество двуокиси углерода проходят, не поглощаясь, через очистительную установку и поступают в катализатор вместе с окисью углерода и воздухом. Метан не окисляется и не имеет влияния на катализатор при рабочих температурах. Действием углекислоты при малых концентрациях можно пренебречь.

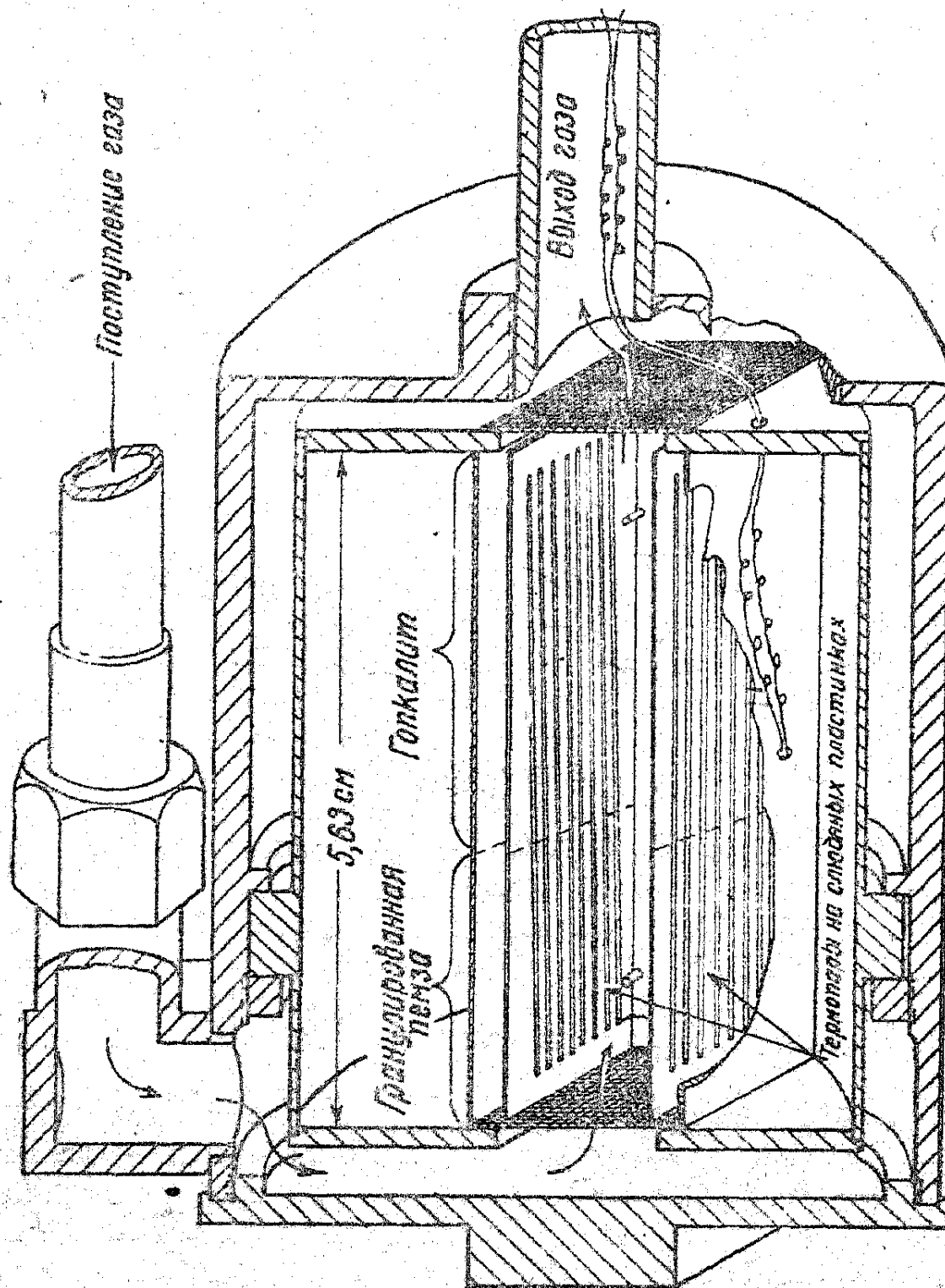
В табл. 1 приведена характеристика ячеек, содержащих различное количество термопар. Глубина ячеек — 5.63 см; термопары — № 28 серебро и № 18 константан (калибры Броуна и Шарпа³; термосоединения — на серебряном припае; верхние и нижние спаи установлены соответственно на расстоянии 0.74 см от верха и дна ячейки, так что расстояние между спаями равно 4.15 см. Гопкалитовый катализатор в гранулах размером от 8 до 14 меш расположен в верхней части ячейки слоем в 3.4 см, что составит $\frac{2}{3}$ расстояния меж-

¹ «Холодные» спаи.

² «Горячие» спаи.

³ Проволока калибра № 18 Броуна и Шарпа имеет диаметр около 1 мм (1.009 мм).

ду термоспаями. Каждая пара дает показания в 0.0433 mV на один градус в диапазоне температур между 100 и 190°C .



Фиг. 6. Детали ячейки, содержащей термопары и катализатор.

Водород, проходя при 100°C через голкалит, частично окисляется и вносит ошибку в сторону преувеличения находящей концентрации газа; величина ошибки зависит от соотношения между содержанием окиси углерода и водорода, а также от концентрации присутствующей окиси углерода.

Т а б л и ц а 1

Количество дифференци- альных термопар в ячейке	Площадь сечения ячейки, см ²	Наилучшая скорость тока газа, л/мин.	Потенциал, получаемый от 1 ч. СО на 10 000 ч. воздуха при наилучшей скорости газового тока, mV	
			на ячейку	на термопару
6	6.45	11	0.160	0.0267
12	12.90	29	0.325	0.0271
24	14.52	33	0.660	0.0275
48	18.20	46	1.30	0.0271
96	32.90	90	2.39	0.0249

Данные табл. 2 показывают, что ошибка в сторону преувеличения показаний концентрации газа в размере от 3.4 до 12.4% вносится водородом в результаты анализа газовых смесей, содержащих от 0.25 до 0.01% СО при отношении окиси углерода к водороду, равном 1:0.4 (это соответствует приблизительному отношению концентрации этих газов в выхлопных газах автомобилей). Ошибки получаются сравни-

Т а б л и ц а 2

Ошибки в определении окиси углерода в воздухе, вызванные присутствием водорода

Окись углерода, части на 10 000	Водород, части на 10 000	Показанный излишек СО, части на 10 000	Преувеличение, в % от действительной концент- рации СО
1	0.4	0.034	3.4
2	0.8	0.074	3.7
4	1.6	0.18	4.5
6	2.4	0.3	5.0
8	3.2	0.46	5.7
10	4.0	0.64	6.4
15	5.0	1.25	8.3
20	5.0	2.0	10.0
25	10.0	3.1	12.4

тельно небольшие, и при анализах атмосферы в транспортных туннелях и тому подобных местах они остаются в допустимых пределах. Кроме того, эти погрешности могут быть пре-

дотворщены калибровкой регистратора окиси углерода в присутствии водорода в надлежащей пропорции¹.

Переносный гопкалитовый регистратор окиси углерода

Этот регистратор сконструирован для определения окиси углерода в атмосфере пилотских и пассажирских кабин аэропланов, закрытых автомобилей, а также для наблюдения за концентрацией окиси углерода в воздухе городских улиц и других мест, где содержание окиси углерода колеблется в пределах от менее 0.01 до 0.15% по объему. Аппарат изготовляется двух типов: один для диапазона измерений в пределах от 0.01 до 0.15%, другой — для двух диапазонов измерений: от 0.00 до 0.01% и от 0.00 до 0.1%. Исследуемый воздух засасывается непосредственно аппаратом, а концентрация окиси углерода прямо указывается на шкале.

Горное бюро провело испытания для определения точности показаний этих приборов, пропуская через них известных концентраций окись углерода в воздухе, причем получаемые показания наблюдались и регистрировались. Испытания приборов показали, что наибольшее расхождение между полученными показаниями и действительной концентрацией составляли 5% от фактической концентрации окиси углерода. Это были ошибки в сторону преувеличения при пользовании как одной, так и двумя шкалами прибора. Концентрации окиси углерода, соответствующие степени точности измерения индикатором, позволяют делать соответствующую физиологическую оценку анализируемой атмосферы.

В аппарате с двумя шкалами, при работе на низком диа-

¹ Среди приборов для регистрации СО, описываемых в данной работе, гопкалитовый прибор является наиболее удовлетворительным. Сам катализатор — надежный и при указанных предосторожностях может служить очень долгое время. Опыт длительной работы с ним в лабораторных условиях полностью подтвердил это (см. Гродзовский и Чуханов, «Журнал прикладной химии», 1934, т. VII, № 8, стр. 1400). Само собой понятно, что, как всякий автоматический газоанализатор, он требует хорошей наладки, предварительной и периодической калибровки по известным дозируемым концентрациям окиси углерода. Однако эти трудности искупаются преимуществами пользования им: исключаются индивидуальные ошибки, неизбежные при каждом анализе, усредняются колебания состава благодаря возможности просасывания больших количеств воздуха, получаются непрерывные записи содержания СО.

Условия действия гопкалитового регистратора не связаны также с необходимостью установки его на месте выделения газа, так как пользование им возможно на расстоянии. В то же время имеется большая гибкость регистрации теплового эффекта батарей термодар, позволяющая выбрать нужную чувствительность анализа.

пазоне' (0.00 — 0.01), при нормальном составе воздуха наблюдалось заметное смещение стрелки прибора от нулевого положения.

Эти приборы-индикаторы основаны на том же принципе, что и рассмотренный выше гопкалитовый регистратор окиси углерода. Проба воздуха просасывается через аппарат при помощи небольшой воздуходувки, приводимой в движение мотором, питающимся от 6-V батарей аккумуляторов или от 8—10-V трансформатора. Проба воздуха проходит с постоянной скоростью через патрон с осушителем и оттуда через ячейку с катализатором к воздуходувке. Ячейка содержит серию дифференциальных термопар, соединенных последовательно. Один ряд термоспаев вмонтирован в активный гопкалит, а другой ряд — в гопкалит [14], предварительно совершенно лишенный каталитической активности. Электрический потенциал, развивающийся в этой системе термопар, пропорционален концентрации окиси углерода и указывается милливольтметром; шкала которого градуирована в объемных процентах окиси углерода.

Гопкалитовый сигнализатор окиси углерода

Этот сигнализатор сконструирован для непрерывного контроля атмосферы в гаражах или в других закрытых помещениях, где люди могут оказаться под действием окиси углерода. Аппарат производит непрерывное испытание атмосферы на содержание окиси углерода и дает предупредительный звуковой сигнал, когда концентрация в атмосфере достигнет 0.02% по объему.

Действие сигнализатора основано на том же принципе, что и действие регистратора и индикатора окиси углерода. Маленькая воздуходувка, приводимая в движение мотором, непрерывно просасывает пробу воздуха через ячейку с катализатором. Температура ячейки поддерживается в пределах от 125 до 140°C посредством электрической печи; при этой температуре катализатор не может поглощать влагу, и необходимость осушения испытываемого воздуха отпадает. Стрелочный измерительный прибор, находящийся при этом аппарате, снабжен чувствительным электрическим реле, которое приводит в действие предупредительный тревожный сигнал в том случае, когда концентрация окиси углерода в атмосфере достигает 0.02% по объему.

Испытания этого прибора [15] в атмосфере, содержащей окись углерода, образующуюся при работе двигателя внутреннего сгорания, показали, что точность его не менее 0.005% по объему окиси углерода.

5. Объемометрические методы определения окиси углерода

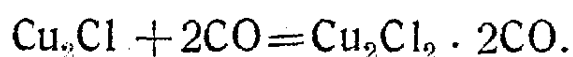
Способы, аппаратура и технические приемы для определения содержания окиси углерода (объемным путем) так часто описывались и обсуждались, что подробного описания их мы в эту брошюру не включаем. Окись углерода может быть определена объемным путем во многих газовых смесях, например, в генераторном газе, в газах коксовых печей, в газе доменных печей, в автомобильных выхлопных газах, в газах от рудничных пожаров, в газообразных продуктах от подрыва взрывчатых веществ, в топочных газах.

Содержание окиси углерода обычно определяется одним из следующих методов газволюметрического анализа: 1) поглощением соответствующим реагентом, 2) окислением при помощи какого-либо легко восстанавливающегося окисла, 3) сжиганием в атмосфере воздуха или кислорода в контакте с накаливаемой поверхностью.

Определение окиси углерода методом поглощения

Наиболее часто употребляются следующие реактивы для поглощения окиси углерода: 1) раствор однохлористой меди в соляной кислоте [16, 17], 2) аммиачный раствор однохлористой меди [18], 3) смесь закисной серноокислой меди, бета-нафтола и серной кислоты.

Принято, что окись углерода поглощается этими реактивами с образованием комплексов, в которых на каждый атом закисной меди поглощается одна молекула окиси углерода. Типичная реакция имеет вид



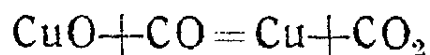
Комплексы, образовавшиеся при взаимодействии с реактивами, содержащими однохлористую медь, неустойчивы (устойчивость комплексов падает с возрастанием температуры) и могут образовываться только в том случае, если в непоглощенном газе над раствором существует определенной величины парциальное давление окиси углерода. Эффективность поглощения этими реактивами также уменьшается с увеличением количества поглощенной окиси углерода, и для производства определения необходимо применять две пипетки — одну для поглощения большей части окиси углерода, а другую — для удаления последних сколько-нибудь заметных следов ее.

Реактив из смеси закисного сульфата меди и бета-нафтола более устойчив и количественно поглощает окись углерода до насыщения ею, но по мере возрастания количества погло-

щенной окиси углерода скорость поглощения понижается. Этот реактив эффективен лишь при анализе проб, содержащих малые концентрации окиси углерода. Если же необходимо поглотить большие количества этого газа, рекомендуется удалить большую часть окиси углерода при помощи солянокислого раствора однохлористой меди, а последние следы — посредством реактива со смесью серноокислой закиси меди и бета-нафтола. Содержание окиси углерода может быть определено с точностью от 0.2 до 0.4% при помощи газового аппарата того типа, который обычно применяется при анализе по способу поглощения.

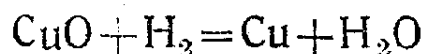
Определение окиси углерода окислением
его при помощи легко восстанавливае-
мого окисла

Окись углерода может быть определена пропусканием ее над окисью какого-нибудь металла при такой температуре, которая вызывает окисление окиси углерода до углекислоты. Для этой цели используется обычно окись меди, нагретая до 300°C [19, 20, 21], причем происходит следующая реакция:



Объем образовавшейся углекислоты, равный объему окиси углерода, определяется поглощением в каком-нибудь щелочном растворе, например в растворе едкого натра или едкого кали.

Водород также окисляется окисью меди при 300°C согласно реакции:



и может быть определен совместно с окисью углерода. Метан не окисляется окисью меди при 300°C, однако выяснено [22], что высшие члены ряда парафиновых углеводородов могут при этой температуре частично окислиться и, таким образом, внесут значительную ошибку в результат определения, если они доминируют в анализируемой пробе.

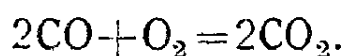
Содержание окиси углерода в пробах, которые совершенно не содержат этих углеводородов или содержат их только в небольшой пропорции, может быть определено при пропускании этих проб через окись меди при 300°C с точностью от 0.2 до 0.3%.

Определение окиси углерода путем кон-
тактного сжигания ее над накаливаемой
поверхностью

Содержание окиси углерода в пробе воздуха может быть определено путем сжигания ее в атмосфере воздуха или ки-

кислорода в соприкосновении с нагретой поверхностью. Для этой цели пользуются обычно платиновой проволокой, нагретой до яркочелютого каления электрическим током [23].

Этот процесс называется методом медленного сжигания. Окись углерода соединяется с кислородом и образует углекислоту согласно реакции



Измеряя вызванное горением уменьшение объема или контракцию его, и объем образовавшейся углекислоты, можно определить объем присутствовавшей в пробе окиси углерода по следующей формуле:

$$\text{CO} = \frac{2}{3}(\text{контракция} + \text{CO}_2).$$

Процентное содержание окиси углерода может быть определено сжиганием, если она присутствует совместно с некоторыми другими газами, например с водородом и метаном. При определении этим методом окиси углерода и водорода имеем

$$\text{CO} = \text{CO}_2; \quad \text{H}_2 = \frac{2 \times \text{контракция} - \text{CO}_2}{3},$$

а при наличии окиси углерода и метана:

$$\text{CH}_4 = \frac{2 \times \text{контракция} - \text{CO}_2}{3} \quad \text{и} \quad \text{CO} = \text{CO}_2 - \text{CH}_4.$$

При анализах смесей, содержащих окись углерода, метан и водород, необходимо определить количество кислорода, расходуемого на процесс сжигания. Следующие формулы дают возможность определения этих трех составных частей газовой смеси:

$$\text{H}_2 = \text{контракция} - \text{потребленный кислород},$$

$$\text{CH}_4 = \frac{2 \times \text{контракция} - \text{CO}_2}{3} - \text{H}_2,$$

$$\text{CO} = \text{CO}_2 - \text{CH}_4.$$

В аппарате того типа, которым пользуются при анализе топочных газов, содержание окиси углерода может быть определено методом медленного сжигания с точностью от 0,2 до 0,4%.

Однако в аппарате соответствующего устройства, например в аппарате Холдэна [20, 24], содержание окиси углерода, одной или совместно с водородом или метаном, может быть определено с точностью от 0,02 до 0,03%. При пользовании методом тройного сжигания (окись углерода, водород и метан) в аппарате Холдэна точность меньше, так как малые не-

точности, присущие измерению объема газов, в подсчетах многократно возрастают.

При анализах газовых проб, в которых предполагаются малые количества окиси углерода (граничащие с пределом точности метода), рекомендуется объеметрический анализ дополнить специфическим испытанием наличия окиси углерода, например при помощи пирогалло-танинового метода (см. выше), с тем чтобы вопрос о присутствии или отсутствии этого газа мог быть решен с большей точностью, чем это позволяет газволюметрический метод.

Окись углерода (так же, как и другие горючие газы) может быть определена и способом взрыва, хотя этим методом пользуются очень редко. Сжигание газа достигается созданием взрывчатой смеси газа с воздухом или с кислородом, поджигаемой электрической искрой. Если проба воздуха не содержит достаточного количества горючего газа, то для создания взрывчатой смеси к пробе добавляется «электролитический газ», состоящий из 2 объемов водорода и 1 объема кислорода. Когда смесь воспламенится, водород и кислород соединяются с образованием водяного пара, объем которого не влияет на последующие измерения. Этот метод имеет два недостатка: 1) определение относительных пропорций газа и воздуха (или кислорода), требуемых для создания взрывчатой смеси, может потребовать значительного экспериментирования, 2) при некоторых условиях анализа может вкратиться ошибка вследствие образования окиси азота во время взрыва.

6. Метод определения окиси углерода измерением теплопроводности

Газовый анализ по методу измерения теплопроводности [25, 26] может быть также применен для определения содержания окиси углерода в газовых смесях. Применимость этого метода ограничивается тем, что он не специфичен для определения окиси углерода. Он не применим при исследовании проб неизвестного качественного состава.

Некоторые преимущества этого метода состоят в том, что он в высшей степени чувствителен; время, потребное для производства отсчетов, очень мало и при некоторых условиях состав газовой смеси может непрерывно автоматически регистрироваться.

Метод анализа по теплопроводности был применен для определения окиси углерода в воздухе, водороде, в газообразных продуктах горения топлива и в других газовых смесях. Национальное бюро стандартов США разработало аппарат, чувствительность которого к содержанию окиси углеро-

да в газообразных продуктах сгорания топлива достигает 0.002% [27].

Метод анализа газов по теплопроводности основан на том принципе, что электрическое сопротивление проволок изменяется с изменением их температуры под действием протекающего мимо них газа.

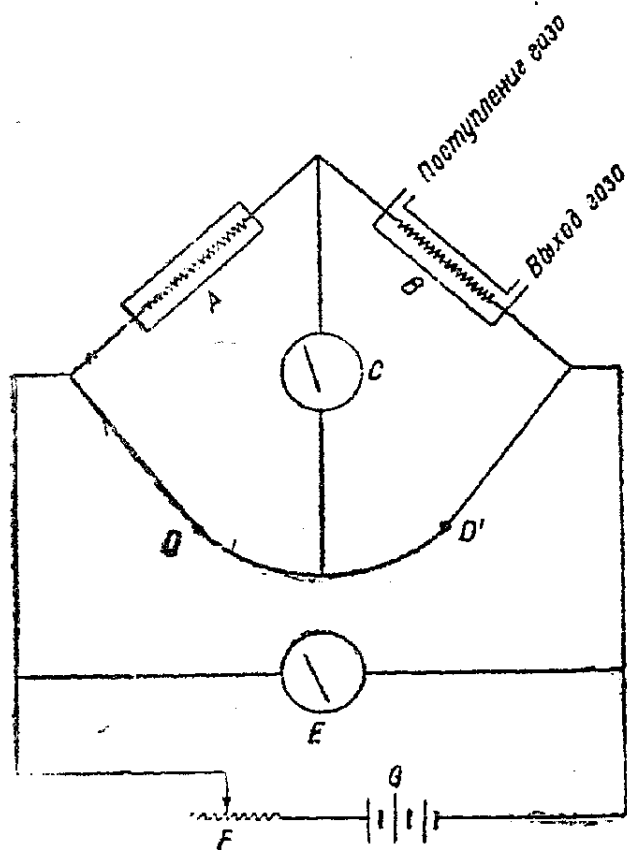
В своей простейшей форме аппарат для анализа газов по теплопроводности состоит из двух поддерживаемых при постоянной температуре ячеек,

пересекаемых по оси проволоками из материала, обладающего высоким температурным коэффициентом сопротивления (например из платины). Ячейки устроены так, чтобы можно было пропускать через них газ и чтобы был обеспечен минимум потерь тепла от проволок как путем радиации, так и теплопроводностью (через электрические соединения), а также вследствие конвективных токов в окружающем проволоки газе. Одна из ячеек наполняется эталонным газом, например воздухом, а другая — анализируемым газом. Относительная теплопроводность неизвестного газа определяется путем сравнения сопротивлений проволок, находящихся в ячейках.

Состав газовой смеси не может быть вычислен из данных

теплопроводности, полученных таким образом: аппарат должен быть предварительно прокалиброван опытным путем при помощи газовых смесей известного количественного состава.

Сопротивления двух проволок в ячейках для измерения теплопроводности могут быть удобно определяемы при включении их в качестве смежных ветвей в схему мостика Уитстона, как показано на фиг. 7. Эталонная ячейка *A* наполняется газом, служащим для сравнения при измерениях, и герметически запаивается. В другую ячейку *B*, сравниваемую с эталонной, вводится исследуемый газ неизвестного состава. Батарея *G* служит для всей системы источником тока; применяемое напряжение регулируется переменным сопротивлением *F* и измеряется вольтметром *E*.



Фиг. 7. Эскиз электрической схемы аппарата для газового анализа по принципу измерения теплопроводности.

Электрическое равновесие в цепи поддерживается перестановкой подвижного контакта (ползунка) по градуированному проволочному сопротивлению — мостику $D=D'$ — до тех пор, пока на гальванометре C не будет достигнуто нулевое показание. Для калибровки аппарата посредством известных газовых смесей цепь уравнивается перестановкой подвижного контакта по измерительному мостику, причем соответствующие положения контакта при смесях разных составов записываются. Нанесение этих данных на график дает кривую зависимости между концентрацией газа и отсчетами по скользящему контакту.

Для применения этого метода надо знать теплопроводность каждого компонента в отдельности. Если теплопроводность воздуха принять за единицу, то оказывается, что значения теплопроводности некоторых газов превышают единицу, а других ниже единицы. Газы этих двух групп могут присутствовать в смеси в такой пропорции, при которой они будут уравнивать или взаимно погашать друг друга. В этом случае теплопроводность смеси будет равна теплопроводности воздуха. Зачастую это затруднение может быть преодолено удалением мешающих газов из смеси и оставлением только того газа или тех газов, которые нужно определить.

В некоторых случаях чувствительность метода может быть увеличена путем превращения определяемого газа в другой, обладающий более высокой теплопроводностью. Пример: нужно анализировать смесь окиси углерода с воздухом. Так как теплопроводность воздуха мало отличается от теплопроводности окиси углерода, а абсолютная величина теплопроводности углерода невелика, то метод окажется недостаточно чувствительным. Если же смесь воздуха и окиси углерода подвергнуть сжиганию так, чтобы окись углерода превратилась в углекислоту, то чувствительность метода сильно повысится, потому что теплопроводность углекислоты значительно отличается от теплопроводности воздуха.

Известны многочисленные способы достижения максимальной чувствительности и точности метода измерения теплопроводности при анализе различных газовых смесей. Способы эти описаны в цитируемой литературе.

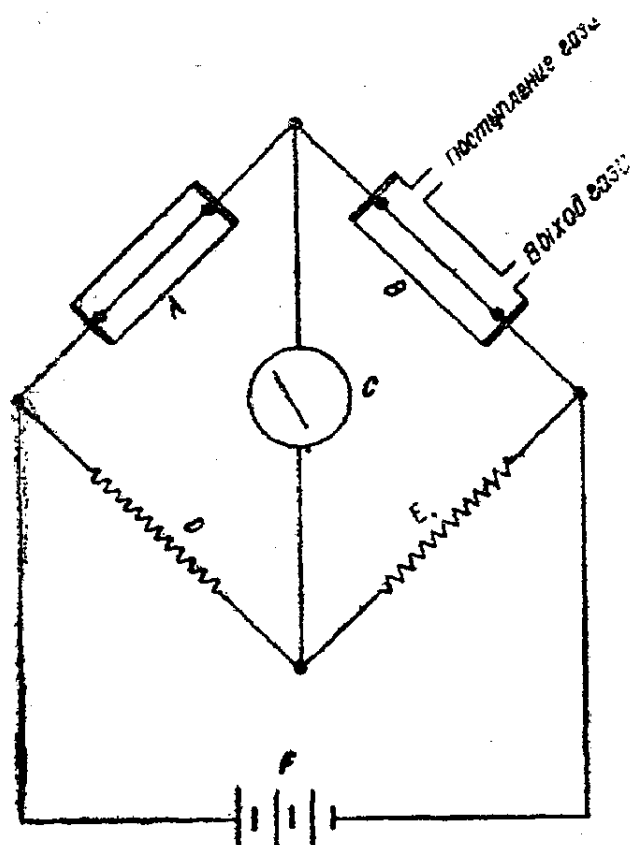
7. Метод определения окиси углерода измерением выделяющейся при ее сжигании теплоты

Концентрация горючих газов в воздухе может быть определена пропусканием их над проволокой, нагретой до температуры, достаточной для сгорания газов у ее поверхности. Изменение сопротивления проволоки, полученное за счет теп-

лоты, освободившейся при горении, пропорционально концентрации присутствующего в смеси горючего газа.

Этот метод анализа применяется для оценки содержания окиси углерода в газах, отходящих из топок печей, и в выхлопных газах от двигателей внутреннего сгорания; он может быть использован и при определении окиси углерода в некоторых других газовых смесях.

Метод не является специфичным для определения окиси углерода и применим только к газовым смесям с известным качественным составом, так как и другие горючие газы, кроме окиси углерода, будут давать положительные показания. При-



боры, употребляемые при анализе топочных газов и выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, обычно калибруются по содержанию смеси окиси углерода и водорода, так как оба эти компонента всегда сопровождают друг друга в этих газах. Так как теплотворные способности окиси углерода и водорода приблизительно одинаковы, вариация в относительном содержании этих компонентов в их взаимной смеси не имеет особого значения для точности результата. Точность этого метода в общем составляет несколько десятых процента.

Имеется несколько конструкций, в которых используется этот принцип [28, 29, 30, 31]. Основные части электрической схемы в такого рода аппа-

Фиг. 8. Эскиз электрической схемы аппарата для определения горючих газов измерением теплоты их сгорания.

ратах показаны на фиг. 8, где *A* и *B* — ячейки с проходящими по их оси платиновыми проволоками, нагреваемыми током от батареи *F*. Эти две платиновые проволоки и постоянные сопротивления *D* и *E* составляют мостик Уитстона. Если обе ячейки содержат воздух, то сопротивления ветвей системы таковы, что вся система в целом оказывается в равновесном состоянии, и гальванометр *C* не показывает отклонения. Если через ячейку *B* пропускается воздух, содержащий горючий газ, например окись углерода, то сопротивление проволоки в этой ячейке меняется под влиянием теплоты, сообщаемой проволоке сгоранием газа у ее поверхности, в то время как сопро-

тивление проволоки в ячейке *A* остается без изменения. Это выводит цепь из состояния равновесия и вызывает отклонения гальванометра. Величина этого отклонения пропорциональна концентрации присутствующего в смеси горючего газа. Приборы этой системы калибруют, пропуская смесь горючего газа с воздухом, имеющим заданный состав, через ячейку *B* и одновременно считывая показания гальванометра.

Если анализируемой пробе недостаточно кислорода, то к ней перед пропуском через ячейку *B* добавляют определенное количество воздуха.

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИНЫХ МЕТОДАХ ЛАБОРАТОРНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА

Ниже рассматриваются такие методы определения окиси углерода в газовых смесях, которые можно назвать «специализированными» или которые дают пока экспериментальные данные для дальнейшей разработки соответствующих аналитических способов. Эффективность и достоинства этих методов не обсуждаются и вся техническая сторона их подробно не описывается. Указания на литературу не охватывают всех имеющихся по этому вопросу исследований, а также истории их разработки, и ограничиваются разъяснением принципов, положенных в их основу.

1. Реакция с благородными металлами

Окись углерода может быть обнаружена по ее реакциям с соединениями некоторых благородных металлов.

Раствор хлористого палладия восстанавливается окисью углерода, причем в результате реакции выделяются черные чешуеподобные частички металлического палладия. На этом принципе основан рассмотренный выше ампульный детектор. Кизер и его сотрудники [32] описывают применение растворов хлористого палладия и хлористого золота для определения окиси углерода.

Кризмэн и Рэндэл [33] определяли окись углерода, обрабатывая газовые смеси титрованным раствором хлористого палладия, удаляя затем выделившийся металлический палладий и определяя колориметрически количество не вошедшего в реакцию палладия в виде иодистого палладия.

Эти исследователи пользовались также полуколичественным колориметрическим методом, основанным на восстановлении фосфорно-молибденовой кислоты металлическим палладием, выделившимся в результате реакции между окисью углерода и хлористым палладием. Каст и Шмидт [34] пользовались аммиачным раствором серебра для определения

оксида углерода колориметрическим методом в концентрациях между 0.1 и 1.0%.

Соединения серебра также употребляют для поглощения окиси углерода при анализах по газволюметрическому методу. Маншо и Кениг [35] наблюдали, что раствор сульфата серебра в дымящей серной кислоте поглощает СО в количестве одной молекулы окиси углерода на каждую молекулу сульфата серебра, образуя при этом, повидимому, комплексы.

Маншо и Шерер [36] нашли, что раствор, содержащий нитрат серебра, едкий натрий и пиридин, реагирует с окисью углерода. Газ поглощается раствором, а непрореагировавший избыток серебра определяется обратным титрованием.

Бласе, Мак-Дональд и Лейтон [37] пользовались для поглощения окиси углерода при микроанализе газов шариком из специально приготовленной окиси серебра.

2. Различные методы окисления

Для окисления окиси углерода в угольную кислоту в процессе газового анализа применялись различные соединения; образующаяся при этом угольная кислота может определяться поглощением в соответствующей щелочной среде. Питерс [38] описывает применение для этой цели окислов серебра, меди, кобальта и марганца. Кобе и Арвезон [39] указывают, что применение платинированного силикагеля при 300° С дает возможность более быстро определять окись углерода, чем окисление при помощи окиси меди. Мозер и Шмидт [40] применяли в качестве окислителя окиси углерода желтую окись ртути, а Гофман [41] — хромат ртути. Лори [42] и Лоне [43] измеряли активность окислительных катализаторов, определяя относительные количества окиси углерода, окисляемые ими, и с катализатором уже известной активности — гопкалитом [44]. Смесь окиси углерода и воздуха пропускалась через катализатор неизвестной активности, затем через титрованный раствор едкого бария, после этого — через гопкалитовый катализатор для окисления остатков окиси углерода и, наконец, через последующую порцию раствора едкого бария. Отношение количества карбоната, образовавшегося в двух сосудах с раствором едкого бария, принималось за меру эффективности испытываемого катализатора в процессе превращения окиси углерода в угольную кислоту.

3. Определение окиси углерода в водороде

Водород, употребляемый в технологических процессах, например в производстве синтетического аммиака, может содержать небольшие количества окиси углерода. Для опреде-

ления содержания окиси углерода в такого рода газовых смесях применялся ряд методов, основанных на том, что при определенных условиях окись углерода и водород вступают между собой в реакцию с образованием метана и водяного пара. Так, Ларсон и Уайтэкер [45] воспользовались этой реакцией, пропуская смесь окиси углерода с водородом через никелевый катализатор и определяя точку росы в образовавшейся газовой смеси. Шуфтан [46] вызывал реакцию образования метана, пропуская эти газы через катализатор из никеля, нанесенного на окись алюминия, и определял уменьшение объема газов для измерения содержания окиси углерода в этой смеси. Уайт [47] определял содержание окиси углерода в смесях этого типа, пропуская газы через никелево-цериевый катализатор и измеряя выделившуюся при реакции метанирования теплоту. Катц [48] показал, что регистратор окиси углерода, который первоначально был разработан для определения окиси углерода в воздухе, может быть также использован для определения малых количеств окиси углерода в водороде. В этом случае температуру ячейки катализатора лучше поддерживать при 25°C , вместо 100°C , а смесь окиси углерода с водородом, до ее пропускания через аппарат, разбавлять небольшим определенным количеством воздуха.

4. Поглощение окиси углерода гемоглобином

Поглощение окиси углерода кровью может быть использовано для определения этого газа в воздухе и некоторых других газовых смесях. Окись углерода и гемоглобин крови соединяются друг с другом и образуют относительно непрочное соединение — карбооксигемоглобин. Количество окиси углерода в пробах воздуха можно определять этим методом, приводя во взаимное соприкосновение определенные объемы газовой пробы и крови и находя количество образовавшегося карбооксигемоглобина. Пирогалло-танниновый метод, описанный выше, основан на этом принципе. Содержание карбооксигемоглобина в крови может быть также определено спектроскопически наблюдением характерных полос поглощения, вызываемых этим соединением. Применение этого принципа описано Хэртриджем [49], Никлу [50] и Фредериком [51].

Количество окиси углерода, поглощенное кровью из газовых смесей, можно определять, выделяя ее затем из гемоглобина. Ван-Сляйк [52] разработал для этой цели специальный технический метод.

Холдэн [53] описал колориметрический метод для определения содержания карбооксигемоглобина в крови, предвари-

тельно побывавшей в соприкосновении с воздухом, содержащим окись углерода. Такая кровь и, наряду с этим, проба нормальной крови разбавляются и их окраска сравнивается после прибавления раствора со стандартным содержанием кармина к раствору нормальной крови. Степень, до которой кровь была насыщена окисью углерода, и отсюда концентрация окиси углерода в воздухе могут быть вычислены из объема раствора кармина, потребовавшегося для достижения одинаковой окраски обеих проб крови.

5. Регистрационные индикаторы

Аппарат, которым можно непрерывно записывать содержание окиси углерода в газовой смеси, описан Г. Тэйлором и Х. Тэйлором [54]. Окись углерода окисляется в угольную кислоту, которая поглощается в щелочном растворе. Изменение электропроводности раствора служит мерой концентрации окиси углерода в газовой смеси.

Кроме описанных выше регистратора окиси углерода, индикатора окиси углерода и автоматического сигнализатора окиси углерода разработан ряд приборов, основой действия которых служит теплота, освобождающаяся в процессе каталитического окисления окиси углерода.

Так, Катц [48] описал аппарат, в котором при помощи термометра измеряется повышение температуры в слое катализатора в результате окисления окиси углерода. Катализатор окружен паровой баней, и второй термометр указывает изменения температуры бани, вызванные изменением давления барометра. Лемб и Ларсон [55] измеряли электрический потенциал, развиваемый дифференциальной термопарой, один из спаев которой подвергался нагреванию под влиянием окисления окиси углерода на поверхности платинового катализатора.

Лемб и Ларсон [56] и Воон [57] описывают сигнализатор окиси углерода, в котором электрическая цепь замыкается вследствие изгиба биметаллических полос, происходящего от нагревания их при каталитическом окислении окиси углерода. Один из аппаратов [58] показывает содержание окиси углерода в газовой смеси на основании измерения разницы давлений, устанавливающейся между двумя последовательно расположенными нагретыми платиновыми трубками, через которые эта смесь пропускается. Сгорание окиси углерода происходит в первой трубке, и обусловленное им термическое расширение газов приводит в действие регистрирующий манометр, присоединенный между трубками. Давление, сообщаемое этому манометру, пропорционально концентрации присутствующей в газовой пробе окиси углерода (или другого горючего газа).

РЕЗЮМЕ

Загрязнение атмосферы окисью углерода может быть опасным для здоровья людей, пребывающих в этой атмосфере.

Разные методы могут быть применены для обнаружения этого газа и для сохранения, таким образом, здоровья людей и обеспечения безопасности работы. Многие из них относятся к газовому анализу. Эти методы подробно обсуждены в данной работе.

Пирогалло-танниновый метод применим для определения концентрации окиси углерода в диапазоне от 0.01 до 0.20%. Метод основан на том, что при прибавлении к водному раствору крови, содержащей соединение окиси углерода с гемоглобином (красным красящим веществом крови), смеси пирогаллола и танина образуется суспензия яркокарминового (красного цвета.) Объемная концентрация окиси углерода в воздушной пробе вычисляется по степени насыщения крови окисью углерода.

Гуламитовый детектор или детектор с активированной пятиокисью иода дает нам средство для полуколичественной оценки концентрации окиси углерода в пределах от 0.10 до 1.00%. Если гуламит (который представляет собой смесь пятиокиси иода и дымящей серной кислоты, нанесенную на гранулированную пемзу) находится в соприкосновении с окисью углерода, то иод освобождается из него и первоначально белые гранулы пемзы меняют свой цвет на синевато-зеленый, фиолетовый и, в конце концов, черный, в зависимости от концентраций присутствующей в атмосфере окиси углерода.

Детектор ампульного типа представляет собой стеклянную трубку, наполненную раствором хлористого палладия в смеси ацетона с водой и герметически запаиваемую. При практическом употреблении ампула раздавливается, при этом происходит смачивание раствором палладия ваты, которая подвергается в течение 10 мин. воздействию испытываемого воздуха. Хлористый палладий восстанавливается окисью

углерода с образованием мелкораздробленного черного осадка металлического палладия. Степень протекания реакции зависит от времени экспозиции и от температуры испытываемого воздуха. Чувствительность этого детектора уменьшается с понижением температуры воздуха; выше $+10^{\circ}\text{C}$ он указывает полуколичественно концентрации окиси углерода в диапазоне $0.02\text{—}0.10\%$; более высокие концентрации учитываются качественно.

Окись углерода может быть определена по методу с применением пятиоксида иода с точностью 0.003% в пробах, содержащих от 0.05 до 1.0% CO . Ряд вариантов этого метода описан выше.

Регистратор окиси углерода представляет собой прибор, который непрерывно записывает концентрацию окиси углерода в воздухе. Его чувствительность может быть отрегулирована соответственно условиям его работы. Можно достигнуть чувствительности, равной 0.0001% . Первоначально этот прибор был разработан для определения и регистрации окиси углерода в атмосфере транспортных туннелей, загрязненной автомобильными выхлопными газами. Режим вентиляции может поддерживаться таким образом, чтобы концентрация окиси углерода не превышала заранее определенной величины. Регистрация основана на принципе возбуждения электрического потенциала в термопарах под влиянием теплоты контактного реагирования окиси углерода и кислорода над катализатором (гопкалитом). Термопары размещены в ячейке с катализатором так, что один ряд спаев¹ подвергается воздействию теплоты, развивающейся внутри слоя катализатора, в то время как другой ряд спаев² остается вне этого воздействия. Величина развившегося в системе термопар электрического потенциала пропорциональна концентрации окиси углерода. Потенциометр, присоединенный к цепи термопар, указывает и записывает концентрацию окиси углерода, затем приводит в действие тревожный сигнал и контрольные электрические реле вентиляторов.

Переносный индикатор, основанный на том же общем принципе, что и регистратор окиси углерода, был сконструирован для определения концентрации окиси углерода в атмосфере пилотских и пассажирских кабин аэропланов, закрытых автомобилей, городских улиц и других мест, где содержание окиси углерода в воздухе составляет величину от <0.01 до 0.15% по объему. Этот аппарат изготавливается двух типов. Один тип имеет шкалу от 0.00 до 0.15% окиси углеро-

¹ «Горячие» спаи.

² «Холодные» спаи.

да, другой имеет две шкалы: одну от 0.00 до 0.01% и другую от 0.00 до 0.10. Проба атмосферы, подлежащая исследованию, засасывается непосредственно аппаратом, и концентрация окиси углерода указывается на шкале измерительного прибора.

Имеется автоматический сигнализатор тревоги, который непрерывно отбирает пробу воздуха и дает предупредительный звонок, как только содержание окиси углерода в атмосфере достигнет 0.02%. Этот аппарат основан на том же общем принципе, что и регистратор.

Объемно-метрическими методами окись углерода может быть определена в газовых смесях различных видов, например в генераторных газах, газах коксовых печей, выхлопных газах автомобилей, газах, образующихся при рудничных пожарах, в газообразных продуктах процесса детонации взрывчатых веществ и топочных газах. При газволюметрическом методе содержание окиси углерода обычно определяется: 1) поглощением в соответствующем реагенте, 2) окислением посредством какого-нибудь легко восстанавливаемого окисла и 3) контактным сжиганием в атмосфере воздуха или кислорода над раскаленной поверхностью.

Процентное содержание окиси углерода может быть определено поглощением ее из газовой смеси. Обычно для поглощения углерода употребляются следующие реагенты: 1) раствор однохлористой меди в хлористоводородной кислоте, 2) аммиачный раствор однохлористой меди и 3) смесь закисной сернокислой меди, бета-нафтола и серной кислоты.

Обычно предполагается, что эти реагенты поглощают окись углерода с образованием комплексов, в которых на один атом меди, присутствующей в форме закисного соединения, приходится одна молекула поглощенной окиси углерода.

Содержание окиси углерода может быть определено газволюметрическим аппаратом абсорбционного типа с точностью от 0.2 до 0.4%.

Для определения окиси углерода путем окисления ее воздух пропускается над окислами металлов при температуре, которая обуславливает количественное превращение ее в углекислоту. Обычно пользуются окисью меди, нагретой до 300° С.

Содержание окиси углерода в воздухе может быть определено сжиганием ее в контакте с раскаленной поверхностью. Аппарат по типу, употребляемому для анализа топочных газов дает по методу медленного сжигания точность от 0.2 до 0.4%. В аппарате Холдэна содержание одной окиси углерода или в комбинации ее с другим каким-нибудь газом, например

водородом или метаном, может быть определено с точностью от 0.02 до 0.03%. При анализе всех трех газов (окись углерода, водород и метан) аппарат Холдэна немного менее точен, так как небольшие ошибки, присущие измерению газовых объемов, возрастают при пересчетах.

Для определения окиси углерода может быть применен и метод измерения теплопроводности. Применимость его, однако, ограничивается тем, что он не специфичен для определения окиси углерода и непригоден при исследовании проб случайного состава, в особенности таких, качественный состав которых неизвестен; тем не менее он применим при анализах некоторых типов газовых смесей, когда их качественный состав и вероятные вариации в количественном составе смеси известны. Этот метод имеет некоторые преимущества в том отношении, что чувствительность его высока, для получения показаний требуется мало времени и при некоторых условиях состав газа может непрерывно и автоматически регистрироваться.

Концентрация горючих газов в воздухе может также определяться пропусканием смеси воздуха с газами над проволокой, накаливаемой до температуры сгорания газа у ее поверхности. Изменение сопротивления проволоки, вызванное теплотой сжигания, пропорционально концентрации присутствующего в смеси горючего газа. Этот метод анализа применялся для оценки содержания окиси углерода в топочных газах и выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания; он также применим для определения окиси углерода в некоторых других газовых смесях.

Окись углерода может быть обнаружена по реакциям ее с соединениями некоторых благородных металлов. Раствор хлористого палладия восстанавливается окисью углерода с образованием черных чешуеобразных частиц металлического палладия. На этом принципе основан детектор ампульного типа.

Поглощение окиси углерода кровью может быть использовано как средство для определения концентрации этого газа в воздухе и в некоторых других газовых смесях. Окись углерода и гемоглобин крови соединяются друг с другом и образуют нестойкое соединение — карбооксигемоглобин. Количество окиси углерода может быть оценено приведением во взаимное соприкосновение определенных объемов газовой пробы и крови и последующим определением количества образовавшегося карбооксигемоглобина. Описанный ранее пирогалло-таниновый метод основан на этом принципе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sayers R. R., Yant W. P., Jones G. W. Report of Investigations, 2486, 1923, p. 6. Пирогалло-таниновый метод для количественного определения окиси углерода в крови и в воздухе.
2. Sayers R. R., Yant W. P. Techn. Paper, 373, Bureau of Mines, 1927, p. 18. Пирогалло-таниновый метод для количественного определения окиси углерода в крови и в воздухе; его использование в диагнозе и при расследовании случаев отравления окисью углерода.
3. Hoover C. R. Ind. and Eng. Chem., v. 13, 1921, p. 770—772. Обнаружение окиси углерода.
4. Lamb A. B. and Hoover C. R. Поглотитель, патент США 1321061, 4 ноября 1919 г., и газовый детектор, патент США 1321062, 4 ноября 1919 г.
5. Katz S. H. and Bloomfield J. J. Ind. and Eng. Chem., v. 14, 1922, p. 304—306. Испытания индикатора с пятиокисью иода для открытия окиси углерода.
6. Forbes J. J. and Grove G. W. Miners' Circ. 23, Bureau of Mines, 1929. Расширенный курс горноспасательных работ, часть 1, Рудничные газы и методы их обнаружения.
7. Gordon C. S. and Lowe J. F. Детектор окиси углерода. Патент США 1644014, 4 октября 1927 г.
8. Berger L. B. and Yant W. P. Report of Investigations, 3030, Bureau of Mines, 1930. Испытания ампул, наполненных раствором солипалладия, для обнаружения окиси углерода.
9. Teague M. C. Ind. and Eng. Chem., v. 12, 1920, p. 964—968. Определение окиси углерода в воздухе, загрязненном выхлопными газами моторов.
10. Haldane J. S. and Graham J. D. Методы анализа воздуха, Лондон, 1935, стр. 116—129.
11. American Gas Association, Gas Chemists Handbook, 1929, p. 289—295. Американская газовая ассоциация, Карманная книжка химика газового производства.
12. Welton W. M. and Drake N. L. Ind. and Eng. Chem., anal. ed., v. 1, 1929, p. 20—24. Определение малых количеств окиси углерода в этилене.
13. Katz S. H., Reynolds D. A., Frevert H. W. and Bloomfield J. J. Techn. Paper, 355, Bureau of Mines, 1926. Регистратор и предупредительный сигнализатор окиси углерода.
14. Frazer J. C. W. and Scallione C. C. Катализатор и метод его приготовления, патент США 1345323, 29 июня 1920 г. Специально приготовленная смесь двуокиси марганца и окиси меди в гранулированной форме.
Lamb A. B., Bray W. C. and Frazer J. C. W. Ind. and Eng. Chem., v. 12, 1920, p. 213—231. Удаление окиси углерода из воздуха.
15. Houghton F. C. and Thiessen L. Heating, Piping and Air-conditioning, v. 7, 1935, p. 149—151. Предупреждающий сигнализатор окиси углерода и контроль вентиляции.
16. American Gas Association, Gas Chemists Handbook, 1929, p. 190—195. Американская газовая ассоциация. Справочник химика газового производства.
17. Yant W. P. and Berger L. B. Miners' Circ. 34 (revised), Bureau of Mines, 1936, p. 90. Отбор проб рудничных газов и пользование при их анализе переносным аппаратом Орса системы Горного бюро.
18. U. S. Steel Corporation. Methods of the Chemists of the U. S. Steel Corporation for the Sampling and Analysis of Gases, 1927, p. 187.

Стальная корпорация США. Методы химиков стальной корпорации США для отбора проб и производства анализов газов.

19. American Gas Association, Gas Chemists Handbook, 1925, p. 195—196. Американская газовая ассоциация. Справочник химика газового производства.
20. Burrell G. A. and Seibert F. M. Bull. 197, Bureau of Mines, 1926, p. 108. Отбор проб и исследование рудничных газов и натурального газа.
21. Fieldner A. C., Jones C. W. and Holbrook W. F. Tech. Paper, 320, Bureau of Mines, 1925, p. 18. Аппарат Опса системы Горного бюро для анализа газов.
22. King J. B. and Edgcombe L. J. Tech. Paper 33. Dept. Sci. and Ind. Research (Great Britain Fuel Research Board), 1931, p. 28. Окисление водорода, окиси углерода и парафиновых углеводородов окисью меди.
23. American Gas Association, Gas Chemists Handbook, 1929, p. 198—203. Американская газовая ассоциация. Справочник химика газового производства.
24. Haldane J. S. and Graham J. I. 1935, p. 8—53. Методы анализа воздуха.
25. Palmer P. E. and Weaver E. R. National Bureau of Standards Tech. Paper, 249, 1924. Метод анализа газов по измерению их теплопроводности.
26. Daynes H. A. Gas analysis by Measurement of Thermal conductivity, 1933. Анализ газов измерением теплопроводности.
27. American Gas Association, Gas Chemists Handbook, 1929, p. 297—305. Американская газовая ассоциация. Справочник химика газового производства.
28. Heinz G. and Theide B. Патент США 1888984, 24 ноября 1932 г. Аппарат для определения содержания горючих газов в газовых смесях.
29. Stein J. A. Патент США 1940513, 19 декабря 1933 г. Процесс для определения содержания горючих компонентов в газовых смесях.
30. Holt F. A. Патент США 1957341, 1 мая 1934 г. Анализатор по методу сжигания.
31. Chemical and Metallurgical Engineering, v. 29, 1923, p. 719. Определение содержания окиси углерода в газах электрическим путем.
32. Keeser E., Froboese V., Turnau R., Gron E., Ritter G., Kuss E., Wilke W. Toxicologie und Hygiene des Kraftfahrwesens, 1930. Токсикология и гигиена механизированного транспорта.
33. Christman A. A., Randall E. L. Jour. Biol. Chem., v. 102-1933, p. 595—609. Удобный и точный метод для определения окиси углерода.
34. Kast H. und Schmidt A., Gas und Wasserfach, B. 70, 1927, S. 821—822. Колориметрическое определение окиси углерода аммиачным раствором соли серебра.
35. Mauchot W., König J. Ber. Deut. Chem. Gesellschaft, B. 60B, 1927, S. 2183—2184. Соединение сульфата серебра с окисью углерода.
36. Mauchot W., Scherer O. Ber. Deut. Chem. Gesell. B. 60A. 1927, S. 326—332. Определение окиси углерода титрованием раствора соли серебра.
37. Blacket F. E., Mac Donald G. D., Leighton P. A. Ind. and Eng. Chem., anal. ed., v. 5, 1933, p. 272—274. Микроанализаторы газов; окись углерода, этилен и ацетилен.

38. Pieters H. A. J. Ztschr. anal. Chemie, B. 85, 1931, S. 113—117.
Определение окиси углерода в смеси ее с воздухом.
39. Kobe K. A., Arveson E. J., Ind. and Eng. Chem., anal. ed. v. 5, 1933, p. 110—112. Платинированный силикагель как катализатор процесса окисления в газовом анализе.
40. Moser L., Schmidt O. Ztschr. anal. Chemie, B. 53, 1914, S. 217—233. Определение окиси углерода при помощи желтой окиси ртути.
41. Hofman K. A. Ber. Deut. Chem. Gesell., B. 49, 1916, S. 1650—1662. Газволюметрическое определение водорода путем его окисления раствором, содержащим активный хлор; удаление окиси углерода при помощи хромовоокислой ртути.
42. Lory E. C. Jour. Phys. Chem., v. 37, 1933, p. 685—692. Каталитическая активность хромитов при окислении окиси углерода.
43. Loane C. M. Jour. Phys. Chem., v. 37, 1933, p. 615. Новый метод приготовления катализаторов окисления для окисления окиси углерода.
44. Fraser J. C. M. and Scallione C. C. Патент США 1345323, 29 июня 1929 г. Катализатор и процесс его изготовления.
Lamb A. B., Bray W. C., Frazer J. C. W. Ind. and Eng. Chem., v. 12, 1920, p. 213—231. Удаление окиси углерода из воздуха.
45. Larson A. T., Whittaker C. W. Ind. and Eng. Chem., v. 17, 1925, p. 317. Быстрый метод определения окиси углерода в водороде.
46. Schuftan P., Ztschr. angew. Chemie, B. 39, 1926, S. 276—278.
Определение окиси углерода в водороде.
47. White E. C. Патент США 1908202, 9 мая 1933 г. Метод определения окиси углерода в газовых смесях.
48. Katz S. H., Reynolds D. A., Frevert H. W., Bloomfield J. J. Tech. Paper, 355, Bureau of Mines, 1926. Регистратор и предупредительный сигнализатор окиси углерода.
49. Hartridge H. Jour. Physiol., v. 57, 1922, p. 47—51. Калибрование реверсионного спектро스코па для оценки количества окиси углерода в крови.
50. Nicloux M. Bull. soc. chem., v. 33, 1923, p. 818—822. Определение окиси углерода в воздухе.
51. Frederick R. C. The Analyst, v. 56, 1931, p. 561—568. Отравление окисью углерода; ее обнаружение и определение процентного насыщения ею крови при помощи реверсионного спектроскопа Гарбриджа.
52. Van Slyke D. D., Neill J. M. Jour. Biol. Chem., v. 61, 1924, p. 523—573. Определение газов в крови и других растворах извлечением их при помощи вакуума и последующим манометрическим измерением.
53. Haldane J. S. Jour. Physiol., v. 18, 1895, p. 463—469. Метод обнаружения и определения окиси углерода в воздухе.
54. Taylor G. B., Taylor H. S. Ind. and Eng. Chem., v. 14, 1922, p. 1008—1010. Автоматический газволюметрический регистратор окиси углерода.
55. Lamb A. B., Larson A. T. Journ. Am. Chem. Soc., v. 41, 1919, p. 1908—21. Быстрый метод определения окиси углерода в воздухе.
56. Lamb A. B., Larson A. T. Патент США 1416361, 16 мая 1922 г. Газовый детектор.
57. Van Ghij J. A. Journ. South. African Inst. Eng., v. 22, 1924, p. 98—103. Заметки по поводу одного детектора и предупредительного сигнализатора окиси углерода.
58. Engineering and Mining Journal Press., v. 116, 1923, p. 1011. Новый регистратор, показывающий содержание окиси углерода.

EB_1943_AKS_910

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Методы и приборы для обнаружения и определения содержания оксида углерода, наиболее часто применяемые в руд- никах США	5
1. Пирогалло-таниновый метод	6
2. Хлористопалладиевый метод	10
3. Методы с применением пятиоксида молибдена	11
4. Гопкалитовый способ	19
5. Объемно-метрические методы определения оксида углерода	27
6. Метод определения оксида углерода измерением тепло- проводности	31
7. Метод определения оксида углерода измерением выделяю- щейся при ее сжигании теплоты	33
Некоторые сведения об иных методах лабораторного определения оксида углерода	36
1. Реакция с благородными металлами	36
2. Различные методы окисления	37
3. Определение оксида углерода в водороде	37
4. Поглощение оксидом углерода гемоглобином	38
5. Регистраторы и индикаторы	39
Резюме	40
Литература	43

Подписано к печати 13/XII 1943 г. НС 39776 3 л. л.
27/8 учетно-изд. л. Тираж 1000. Формат 84×108^{1/32}. Заказ №01382

Филиал 1-й Образцовой типографии Огиза РСФСР треста «Полиграф
книга». Свердловск, ул. Ленина, 47.

