

УДК 613.6:543.4:546.28

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СВОБОДНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ АЭРОЗОЛЯХ ПРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ ГИГИЕНИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Мухин В.В., Путилина О.Н., Алтухова Н.Н.

НИИ медико-экологических проблем Донбасса и угольной промышленности, г. Донецк

Проведена сравнительная оценка методик определения свободного диоксида кремния, в том числе аморфного и кристаллического, в промышленных аэрозолях в воздухе рабочей зоны. Выявлен ряд факторов, приводящих к значительным погрешностям анализа. Выбраны оптимальные условия проведения реакций и предложен унифицированный вариант методики по спектрофотометрическому измерению концентраций свободного диоксида кремния в воздухе рабочей зоны в пылевом аэрозоле в диапазоне содержания массовой доли от 1 до 100 %.

Ключевые слова: свободный диоксид кремния, методика выполнения измерения, воздух рабочей зоны

Вступление

Вопрос правильности определения диоксида кремния в аэрозолях в воздухе рабочей зоны привлекает внимание многих специалистов в области гигиенического контроля и оценки уровня загрязнения воздуха, поскольку нормирование многих аэрозолей, обладающих фиброгенным действием, зависит от содержания в них свободного диоксида кремния. Массовая доля, то есть содержание свободного диоксида кремния в аэрозолях (выраженное в процентах) определяет величину их предельно допустимой концентрации (ПДК) в воздухе рабочей зоны (табл. 1) [1].

Свободный диоксид кремния (кремнезем) — твердое, тугоплавкое вещество, имеет каркасную кристаллическую, аморфную или стекловидную структуру, которая при определенных условиях переходит из одной в другую. С ростом температуры наблюдаются полиморфные превращения: α -кварц $\xrightarrow{575\text{ }^{\circ}\text{C}}$ β -кварц $\xrightarrow{867\text{ }^{\circ}\text{C}}$ γ -тридимит $\xrightarrow{1470\text{ }^{\circ}\text{C}}$ β -кристобалит $\xrightarrow{1723\text{ }^{\circ}\text{C}}$ расплав [2]. Аморфный диоксид кремния при температуре 1100 °С переходит в кристаллическую модификацию (кристобалит). Различные модификации кристаллический кремнезема: кварц, кристобалит, тридимит и другие — отличаются взаимным расположением тетраэдров (SiO_4)⁴⁻. Для аморфной разновидности не характерна строгая пространственная упорядоченность тетраэдров.

В земной коре содержится: О — 47 %, Si — 27,6 %, Al — 8,6 %, Fe — 5 %, Ca — 3,5 %, Na — 2,5 %, Mg — 2 % [2]. Перечисленные элементы обычно

входят в состав природных соединений кремния, который присутствует, главным образом в виде диоксида, гидроксидов, силикатов и алюмосиликатов во всех горных осадочных породах.

Свободный диоксид кремния содержится в пылевом аэрозоле воздуха рабочей зоны при добыче и переработке большинства полезных ископаемых, на предприятиях металлургии, строительных материалов, в силикатной промышленности при производстве стекла, керамики, абразивов, бетона (преимущественно в кристаллической форме).

В аморфной форме диоксид кремния встречается в виде аэрозоля конденсации в электротермическом производстве кремния и кремнистых ферросплавов, в металлургическом производстве, в сварочном аэрозоле, при кварцевудных работах, а также в виде мелкодисперсных порошков естественного и синтетического происхождения (трепел, кизельгур, аэросилы, новосилы и другие). При высокотемпературных (1350 °С) восстановительно-окислительных процессах образуется газообразный монооксид кремния, с последующим превращением в аэрозоль конденсации SiO_2 , содержание которого в воздухе значительно больше, чем в шихте, даже когда там присутствуют относительно более легкоплавкие компоненты.

В условиях производства распространена пыль смешанного состава, состоящая из минеральных и металлических частиц, а диоксид кремния может быть представлен как в кристаллической, так и в аморфной форме. Так, в состав сварочного аэрозоля входит сложная смесь металлов (Fe, Mn, Al, V, Mg, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, Cr, Ti, Zn), их оксидов,

Таблиця 1

Гигиенические нормативы анализируемых веществ

Наименование вещества	ПДК, мг/м ³	Класс опасности
Кремния диоксид кристаллический (кварц, кристобалит, тридимит) при содержании в пыли более 70 % (кварцит, диас и др.)	1*	III
Кремния диоксид кристаллический при содержании в пыли от 10 до 70 % (гранит, шамот, слюда-сырец, углепородная пыль и др.)	2*	III
Кремния диоксид кристаллический при содержании в пыли от 2 до 10 % (горючие кулерситные сланцы, медносульфидные руды и др.)	4*	III
Кремния диоксид аморфный в виде аэрозоля конденсации при содержании более 60 %	1*	III
Кремния диоксид аморфный в виде аэрозоля конденсации при содержании от 10 до 60 %	2*	III
Кремния диоксид аморфный в смеси с оксидами марганца в виде аэрозоля конденсации с содержанием каждого из них более 10 %	1*	III
Кремния диоксид аморфный и стеклообразный в виде аэрозоля дезинтеграции (диатомит, кварцевое стекло, плавленный кварц, трепел)	1*	III
Углерода пыли:		
б) антрацит с содержанием свободного диоксида кремния до 5 %	6*	III
в) другие ископаемые угли и углепородные пыли с содержанием свободного диоксида кремния до 5 %; от 5 % до 10 %	10* 4*	IV III

Примечание. * ПДК для общей массы аэрозоля.

силикатов, аморфного и кристаллического диоксида кремния и других веществ [3].

Химическая активность модификаций диоксида кремния и их растворимость возрастает от кварца к кристобалиту, тридиму и особенно аморфному кремнезему. Именно на высокой растворимости аморфного диоксида кремния в щелочной среде основаны химические методы его отделения и определения в присутствии более инертных кристаллических модификаций.

Для суммарного определения диоксида кремния и силикатов (солей кислот общей формулы $xR_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$, где R — Al, Fe, Ca, Mg и другие металлы) обычно используется сплавление соединений кремния с карбонатами щелочных металлов и их смесями [2].

Учитывая, что именно свободный диоксид кремния представляет серьезную опасность для здоровья рабочих, первоочередной задачей является разделение свободного и связанного диоксида кремния. Мешающее влияние силикатов на определение свободного диоксида кремния устраняется двумя способами. Первый основан на растворении силикатов и удалении их из реакционной смеси. Второй (метод Н.Г. Полежаева [4]) — на переводе диоксида кремния в растворимое состояние сплавлением с гидрокарбонатами и хлоридами щелочных металлов без изменения силикатов,

которые в виде осадка отделяются от диоксида кремния. При этом не имеет значения различие в растворимости силикатов, оказывающее отрицательное влияние на правильность результатов химических методов определения свободного диоксида кремния (тенденция к получению завышенных результатов).

Метод Н.Г. Полежаева используется при определении свободного диоксида кремния в угольной и породной пыли, в пыли электрометаллургического производства (МУ № 2391-81 [5]), в сварочном аэрозоле (МУ № 4945-88 [3]), где предусмотрено совместное определение кристаллических и аморфных модификаций диоксида кремния. Определение свободного диоксида кремния [3,5] включает этапы сплавления диоксида кремния с гидрокарбонатом и хлоридом калия или натрия, выщелачивание плава и его подкисление с образованием монокремниевой кислоты H_4SiO_4 . Монокремниевая кислота реагирует с молибденовой кислотой, образуя кремнемолибденовую гетерополиоксиду при pH 1–2, которая далее восстанавливается до интенсивно-окрашенной кремнемолибденовой сини аскорбиновой кислотой в присутствии винной кислоты. Монокремниевая кислота устойчива при pH 1–8 в разбавленных растворах (с концентрацией менее 0,1 мг/мл) [6]. В более концентрированных растворах кремниевая кислота дает полимерные формы,

которые превращаются в коллоиды. Винная кислота устраняет влияние соединений $P(+5)$ и $As(+5)$ и ослабляет восстановительные свойства аскорбиновой кислоты, что позволяет избежать побочных реакций от избытка молибдата аммония. Избыток молибдата аммония вызывает сужение области оптимальной кислотности образования кремнемолибденовой кислоты. От формы кремнемолибденовой кислоты (α и β) и условий восстановления образуются продукты реакций, в которых несколько различаются кривые поглощения, высота максимумов поглощения и устойчивость.

Для отдельного определения аморфного и кристаллического диоксида кремния перед сплавлением пробу обрабатывают 10 % раствором гидроксида натрия при кипячении с последующим определением аморфного диоксида кремния по реакции образования молибденовой сини [7, 8].

Для устранения мешающего влияния железа, цветных и тяжелых металлов, их оксидов, гидроксидов и карбонатов, приводящих к коррозии платиновых тиглей, пробы перед сплавлением свободного диоксида кремния обрабатывают смесью кислот при кипячении, и фильтрат отбрасывают [3].

Следует отметить, что ПДК сварочного аэрозоля по содержанию в нем свободного диоксида кремния отсутствует. А использование ПДК аморфного или кристаллического диоксида кремния при разном их содержании в пыли для сварочного аэрозоля вызывает затруднение, так как в методических указаниях [3] не предусмотрено их отдельное определение в присутствии компонентов твердой составляющей сварочного аэрозоля.

Отдельное определение аморфного и кристаллического диоксида, избирательное в присутствии соединений металлов, необходимо не только для анализа сварочных аэрозолей, но и для анализа других промышленных аэрозолей, образующихся при переработке природных полезных ископаемых, например в процессе металлургического производства, и при использовании новых материалов, созданных на основе его отходов. Определение же аморфного и кристаллического диоксида кремния по существующим методическим указаниям [7, 8] рассчитаны, в первую очередь, для определения этих веществ в чистом виде или в составе пыли, содержащей, в основном, труднорастворимые силикаты. Все указанные методические указания [3, 5, 7, 8] предусматривают совершенно разные условия проведения реакций. В связи с этим, зада-

чей исследования явилось сравнение погрешностей измерения концентрации аморфного и кристаллического диоксида кремния по существующим методическим указаниям в присутствии примесей оксидов железа, алюминия и других металлов, устранение выявленных недостатков, выбор оптимальных условий определения кристаллического и аморфного диоксида кремния в одной пробе, разработка унифицированного варианта анализа.

Материалы и методы исследований

Оценка погрешности официально утвержденных методик измерения концентраций диоксида кремния в пыли в воздухе рабочей зоны [3, 5, 7, 8] проводилась с использованием существующих требований к измерению химических веществ [9, 10]. Для приготовления градуировочных растворов диоксида кремния использовали стандартный образец ионов кремния ДСЗУ 022.20, кварц (горный хрусталь) и аэросил-300 (ГОСТ 14922-77). Для оценки влияния мешающих примесей использовали оксиды железа, марганца, алюминия, кальция, меди и магния (квалификации чд и хч). Сплавление кристаллического диоксида кремния с составным плавнем проводили в платиновых тиглях вместимостью 25 см³ в электропечи СНОЛ. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-26.

Наносили на фильтр навески кристаллического и (или) аморфного диоксида кремния, примеси оксидов металлов и далее анализировали содержание свободного диоксида кремния в соответствии с методическими указаниями [3, 5, 7, 8] или предложенным нами вариантом методики, изложенном ниже.

Фильтр АФА-ВП с пробой помещали в стеклоуглеродистый тигель, растворяли аморфный диоксид кремния в 5 см³ 4 н. водного раствора гидроксида натрия при кипячении в течение 5–7 минут, отделяли его от кристаллической части фильтрованием через фильтр «синяя лента» в мерную колбу вместимостью 100 см³, нейтрализовали фильтрат 5 см³ 4 н. серной кислоты и доводили объем до метки водой.

В пробирку отбирали аликвотную часть пробы аморфного диоксида кремния 1–2 см³. Раствор доливали фоновым раствором до 2,5 см³, добавляли 1 см³ 7 % раствора молибденовокислого аммония в 1 н. растворе серной кислоты, через 5 минут приливали 1 см³ 20 % раствора винной кислоты, 0,5 см³ 1,0 % раствора аскорбиновой кислоты и через

20 мин измеряли оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны (890 ± 5) нм.

Фильтры АФА-ВП и «синяя лента» с осадком (кристаллическим диоксидом кремния и примесями) помещали в платиновые тигли, озоляли в муфельной печи, постепенно повышая температуру до 600°C , и прокаливали при этой температуре в течение 30 минут. Для отделения оксидов, гидроксидов, карбонатов металлов к зольному осадку в тигле добавляли 7 см^3 соляной кислоты, нагревали 10 минут (не доводя до кипения), приливали 5 см^3 воды, доводили до кипения, декатировали раствор через фильтр «синяя лента», добавляли 10 см^3 смеси разбавленных 1:1 соляной и азотной кислот, кипятили 2–3 минуты. Охлажденный раствор фильтровали через тот же фильтр «синяя лента». Осадок на фильтре последовательно обрабатывали растворами (нагретыми до кипения в тигле): двумя порциями по 10 см^3 2 % раствора хлористого аммония, 20 см^3 10 % раствора углекислого натрия, двумя порциями по 10 см^3 2 % раствора хлористого аммония.

Фильтр с осадком (силикаты и кристаллический диоксид кремния) переносили в платиновый тигель и озоляли в печи при температуре 700°C .

В охлажденный тигель доливали $1,0\text{ см}^3$ 0,25 г/см³ раствора гидрокарбоната и хлорида калия. Тигель нагревали в сушильном шкафу с температурой $120\text{--}130^\circ\text{C}$ до полного испарения жидкости.

Затем сплавляли кристаллический диоксид кремния со смесью гидрокарбоната и хлорида калия при температуре 900°C , растворяли плав, находящийся в тигле, в 5 см^3 раствора карбоната натрия (1 моль/дм^3) при кипячении. Для отделения нерас-

творимых силикатов содержимое тигля фильтровали через фильтр «синяя лента» в мерную колбу на 100 см^3 , промывали его кипящей дистиллированной водой (фильтр отбрасывается), прибавляли $6,2\text{ см}^3$ 1 н. раствора серной кислоты и доводили водой до метки. Отбирали 1 мл пробы и дальнейший анализ кремния проводили аналогично аморфному диоксиду кремния. Для определения общего содержания свободного диоксида кремния в пробе результаты определения аморфного и кристаллического диоксида кремния суммировали.

Результаты исследования и их обсуждение

Проведенная на искусственных смесях оценка правильности измерения массовой доли свободного диоксида кремния в отсутствие и в присутствии оксидов металлов методом «введено — найдено» по методическим указаниям [3, 5, 7] выявила ряд недостатков существующих методик, приводящих к значительным ошибкам анализа (табл. 2).

Так, использование методики определения суммарного содержания аморфного и кристаллического диоксида кремния в сварочном аэрозоле [3] приводит к заниженным результатам даже в отсутствии примесей, поскольку на стадии подготовки пробы при обработке смесью кислот ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) аморфный диоксид кремния частично переходит в раствор, который в дальнейшем отбрасывается. Как показали результаты дополнительных исследований, погрешность проведения предварительных операций по обработке лишь аморфного диоксида кремния смесью соляной и азотной кислот (при кипячении в течение 2–3 минут) достигает 9,8–41,0 % (табл. 3).

Таблица 2

Оценка правильности результатов определения свободного диоксида кремния по известным методикам в сравнении с разработанным методом в модельных условиях в присутствии примесей ($n = 5$, $p = 0,95$)

Нанесено на фильтр, мг					Количество найденного SiO ₂ , $\bar{X} \pm S\bar{x}$				Используемые методические указания
SiO ₂			FeO	Al ₂ O ₃					
кристаллического	аморфного	всего			кристаллического,мг	аморфного, мг	всего		
							мг	%	
2,0	2,0	4,0	0	0	-	-	4,1 ± 0,1	102,5	МУ № 2391-81, С.22-26
2,0	2,0	4,0	3,0	3,0	-	-	2,6 ± 0,1	65,0	МУ № 2391-81, С.22-26
2,0	2,0	4,0	0	0	-	-	3,2 ± 0,2	80,0	МУ № 4945-88
2,0	2,0	4,0	3,0	3,0	-	-	2,9 ± 0,1	72,5	МУ № 4945-88
2,0	2,0	4,0	0	0	1,9 ± 0,1	1,9 ± 0,1	3,8 ± 0,1	95,0	МУ № 5886-91
2,0	2,0	4,0	3,0	3,0	0,6 ± 0,2	1,9 ± 0,2	2,5 ± 0,3	62,5	МУ № 5886-91
2,0	2,0	4,0	3,0	3,0	1,9 ± 0,1	2,0 ± 0,1	3,9 ± 0,1	97,5	разработанный

Таблица 3

**Результаты определения аморфного диоксида кремния в модельных условиях
после обработки смесью кислот ($n = 5, p = 0,95$)**

($\Theta_{\text{обработ.}}$ – погрешность проведения предварительных операций по обработке
аморфного диоксида кремния смесью кислот)

Количество нанесенного на фильтр аморфного SiO ₂ , мг (C_0)	Количество найденного аморфного SiO ₂ , мг; $\bar{X} \pm S\bar{x}$		$\Theta_{\text{обработ.}}, \%$ $\frac{(C_0 - C_{\text{обработ.}}) \times 100}{C_0}$
	без обработки кислотами	с обработкой кислотами (C)	
2,0	2,00 \pm 0,04	1,7 \pm 0,4	15
10,0	10,3 \pm 0,2	8,1 \pm 0,3	19

Суммарное количество аморфного и кристаллического диоксида кремния по МУ № 4945-88 [3] в присутствии 3 мг оксидов железа и алюминия составляет 72,5 % от введенного количества, то есть предложенный в методике вариант кислотной обработки не позволяет полностью избавиться от мешающего влияния примесей оксидов металлов.

Кроме того, последующая реакция образования синего кремнемолибденового комплекса протекает лишь в кислой среде (рН 1–2), а в рассматриваемой методике МУ № 4945-88 не предусматривается подкисление пробы, которая имеет щелочную реакцию после сплавления, что снижает чувствительность определения.

В методиках определения кристаллического диоксида кремния [7] и свободного диоксида кремния в угольной и породной пыли [5] также отмечены недостатки. Прежде всего, эти методики не избирательны в присутствии примеси оксидов железа и алюминия. Результаты определения диоксида кремния по МУ № 5886-91 [7] и МУ № 2391-81 [5] в присутствии оксидов железа и алюминия составляют 30 % от введенного количества (табл. 2).

В таблице 4 представлены результаты более подробного изучения влияния сопутствующих примесей на определение аморфного и кристаллического диоксида кремния в модельных условиях. Присутствие 10 мг примеси оксидов железа, алюминия, кальция, магния, меди, марганца практически не влияет на результаты определения аморфного диоксида кремния и значительно занижает результаты определения кристаллического диоксида кремния, количество которого составляет 13–88 % от введенного количества. Наибольшее влияние на результаты определения кристаллического диоксида кремния оказывают оксиды алюминия и железа. Мешающее влияние оксидов металлов можно объяснить, по-видимому, тем, что при 900 °С происходит образование их труднорастворимых силикатов с кристаллическим диоксидом кремния.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что кислотная обработка проб для определения аморфного диоксида кремния не нужна. Она обязательна лишь при определении кристаллического диоксида кремния.

Для устранения мешающего влияния оксидов, гидроксидов, карбонатов металлов на определение

Таблица 4

**Результаты определения аморфного и кристаллического диоксида кремния
в модельных условиях в присутствии некоторых сопутствующих примесей ($n = 5, p = 0,95$)**

Нанесено на фильтр, мг				Найдено SiO ₂ аморфного		Найдено SiO ₂ кристаллического	
SiO ₂		примесь	содержание примеси	мг, $\bar{X} \pm S\bar{x}$	%	мг, $\bar{X} \pm S\bar{x}$	%
аморфный	кристаллический						
10	10	Fe ₂ O ₃	10	10,60 \pm 0,16	106	3,70 \pm 0,22	37
10	10	FeO	10	10,70 \pm 0,14	107	2,10 \pm 0,18	21
10	10	Al ₂ O ₃	10	10,30 \pm 0,06	96	1,30 \pm 0,19	13
10	10	CaO	10	9,40 \pm 0,12	94	8,30 \pm 0,17	83
10	10	MgO	10	10,40 \pm 0,13	104	8,80 \pm 0,22	88
10	10	CuO	10	9,70 \pm 0,11	97	7,10 \pm 0,26	71
10	10	MnO ₂	10	10,20 \pm 0,14	102	8,30 \pm 0,28	83

кристаллического диоксида кремния авторы используют различные кислоты, их смеси и условия обработки проб [2–5]. Наиболее предпочтительным, с нашей точки зрения, является совмещенный вариант, используемый Н.Г. Полежаевым [4] и Е.И. Гершкович [5], что позволяет обеспечить избирательность определения кристаллического диоксида кремния в присутствии примесей оксидов металлов (см. табл. 2). Для удаления кремниевой кислоты, которая может выделяться из кислоторастворимых силикатов, предусмотрена дополнительная обработка проб раствором карбоната натрия [4].

Таким образом, для определения свободного диоксида кремния в сложных промышленных аэрозолях необходимо проводить раздельное определение аморфной и кристаллической формы, а затем суммировать их результаты. При этом перед определением кристаллического диоксида кремния проводить кислотную обработку пробы для устранения мешающего влияния несиликатных примесей металлов. Из данных, приведенных в таблице 5, видно, что наиболее эффективными для отделения и опре-

деления аморфного диоксида кремния являются 15–20 % водные растворы гидроксида натрия. Концентрации гидроксида натрия менее 15 % и более 20 % приводят к увеличению относительной ошибки определения свободного диоксида кремния.

Следует отметить, что условия сплавления кристаллического диоксида кремния с составным плавнем по МУ № 5886-91 также не являются оптимальными (табл. 6).

Погрешность проведения предварительных операций по обработке проб на этапе сплавления диоксида кремния при температуре 750 °С достигает 25 %, в то же время при температуре сплавления 900 °С она не превышает 7 %, причем влияние состава используемых плавней на результаты определения диоксида кремния не выявлено. Однако, следует иметь в виду, что использование карбонатов щелочных металлов не позволяет проводить избирательного определения диоксида кремния в присутствии силикатов [2, 4].

Исследована возможность проскока пылевых аэрозолей при отборе проб воздуха рабочей зоны

Таблица 5

Результаты определения кристаллического и аморфного диоксида кремния в модельных условиях при использовании различных концентраций водного раствора гидроксида натрия для растворения аморфной формы (n = 5, p = 0,95)

Количество насеченного на фильтр SiO ₂ , мг			Концент-рация NaOH, %	Количество найденного SiO ₂ , $\bar{X} \pm S\bar{x}$			
кристал-лического	аморф-ного	всего		аморф-ного, мг	кристалли-ческого, мг	всего	
						мг	%
2,0	2,0	4,0	0	-	-	3,20 ± 0,21	80,0
2,0	2,0	4,0	1	1,41 ± 0,19	1,98 ± 0,04	3,39 ± 0,12	84,8
2,0	2,0	4,0	2	1,52 ± 0,11	1,96 ± 0,03	3,48 ± 0,11	87,0
2,0	2,0	4,0	4	1,68 ± 0,04	1,98 ± 0,04	3,66 ± 0,08	91,5
2,0	2,0	4,0	10	1,75 ± 0,03	2,04 ± 0,04	3,79 ± 0,05	94,8
2,0	2,0	4,0	15	1,91 ± 0,02	1,98 ± 0,04	3,89 ± 0,03	97,2
2,0	2,0	4,0	20	2,08 ± 0,02	2,02 ± 0,03	4,10 ± 0,03	102,5
2,0	2,0	4,0	40	1,76 ± 0,04	1,96 ± 0,04	3,72 ± 0,06	93,0

Таблица 6

Результаты определения кристаллического диоксида кремния с использованием различных условий сплавления (n = 3, p = 0,95)
($\Theta_{\text{сплав.}}$ – погрешность проведения предварительной операции сплавления)

Нанесено на фильтр SiO ₂ , мг	Условия сплавления			Обнаружено SiO ₂		$\Theta_{\text{сплав.}}, \%$
	Плавень	Температура, °С	Методика	мг	%	
10,0	KHCO ₃ +KCl	900	МУ № 2391	10,20 ± 0,31	102	2
10,0	KNaCO ₃ + NaCl + KNO ₃	750	МУ № 5886	7,90 ± 0,41	79	21
10,0	KNaCO ₃ + NaCl + KNO ₃	900	МУ № 5886	10,30 ± 0,41	103	3
10,0	NaHCO ₃ + NaCl	900	МУ № 4945	10,40 ± 31	104	4

на металлургическом производстве с использованием сдвоенных фильтров АФА-ВП и скорости аспирации 10 л/мин [7] и 20 л/мин [5]. Установлено, что при скорости отбора проб 20 л/мин проскок пылевого аэрозоля на 2-м нижнем фильтре составлял от 27 до 46 %, в том числе проскок аморфного диоксида кремния достигал 42 %, а кристаллического — 29 %. Для исключения проскока мелких фракций диоксида кремния через фильтр целесообразно проводить отбор через фильтры АФА-ВП со скоростью 10 л/мин. Погрешность определения содержания кристаллического диоксида кремния за счет проскока в этих условиях составлял 2,8 %, аморфного — 4,6 %.

Поскольку чувствительность определения диоксида кремния очень высока (0,5 мкг в анализируемом объеме раствора, диапазон определяемых содержаний составляет 0,5—10 мкг), то время отбора проб воздуха определяется минимально необходимой навеской пыли на фильтре, равной 2 мг в соответствии с МУ № 4436-87. При навеске пыли на фильтре от 2 до 10 мг определяемое содержание в ней диоксида кремния может составлять от 20 до 10000 мкг (от 1 до 100 %), то есть требуемое разведение пробы составляет от 40 до 1000 раз.

По данным литературы [6] при одном и том же солевом составе оптическая плотность растворов кремнемолибденовой сини прямо пропорциональна содержанию SiO_2 в растворе, а при постоянном содержании SiO_2 оптическая плотность растворов линейно уменьшается с повышением концентрации соли. Для исключения солевого эффекта следует максимально уменьшить содержание солей в анализируемом растворе, предварительно разбавлять их до такой степени, чтобы солевой эффект был незначительным, а при анализе аликвотной части пробы следует доводить концентрацию солей до исходного уровня. Так, для сплавления диоксида кремния с гидрокарбонатом и хлоридом калия достаточно применять пламень в 50-кратном количестве по отношению к навеске пробы [4]. При навеске пыли от 2 до 5 мг следует разводить пробу в мерной колбе на 100 мл, а при навеске от 5 до 10 мг — в мерной колбе на 200 мл. Аликвотную часть пробы, взятую для анализа (0,1—2,5 мл) следует доводить до 2,5 мл не дистиллированной водой, а фоновым раствором, содержащим пламень, карбонат натрия и серную кислоту (для кристаллической формы) или гидроксид натрия и серную кислоту (для аморфной формы). Контролировать пра-

вильность определения рекомендуется методом двойного разведения, то есть анализировать сразу следует две аликвотные части пробы (например, 1 и 2 мл). При разбавлении пробы в 2 раза разница результатов определения диоксида кремния не должна превышать ошибки измерения с использованием контрольных растворов — К, равной 10 %.

Следует обратить внимание также на выбор оптимального диапазона длин волн при измерении оптической плотности растворов. Как показали результаты исследований (рисунок), аналитической областью диапазона длин волн для измерения оптической плотности растворов синего кремнемолибденового комплекса является 890—910 нм. В этом диапазоне чувствительность определения диоксида кремния выше в 1,7 раза, чем при 815 нм (МУ № 5887-91, МУ № 5887-91) и выше, чем при 600—610 нм (МУ № 2391-81, МУ № 4945-88) в 3,7 раза. Введение совместно с аскорбиновой кислотой сульфата меди (как рекомендовано в МУ № 5887-91) в качестве восстановителя не приводит к увеличению величины оптической плотности исследуемого раствора, то есть к существенному повышению чувствительности метода.

Величина оптической плотности раствора, используемого в качестве контрольного не должна превышать значения 0,02. Для этого следует использовать свежеперегнанную дистиллированную воду, а растворы реагентов хранить в полиэтиленовой посуде, т.к. при хранении в стеклянной посуде возможно загрязнение воды силикатами из стекла.

Ранее для приготовления стандартного раствора применяли горный хрусталь, кварц или безводную кремневую кислоту, что не исключало возможности внесения в результаты анализа случайных погрешностей. Появление стандартных образцов состава раствора, содержащих ионы кремния (ДСЗУ 022.20-96), сводит к минимуму эту вероятность. Коэффициент пересчета кремния на диоксид кремния равен 2,14. Следует помнить, что вместо сухого плавления можно применять водный раствор плавления, как предложено в МУ № 2391-81, что ускоряет и упрощает определение кристаллического диоксида кремния.

Таким образом, для получения достоверных результатов определения свободного диоксида кремния усовершенствованы известные методики, что обеспечило их избирательность в присутствии характерных примесей, имеющихся в различных видах пыли.

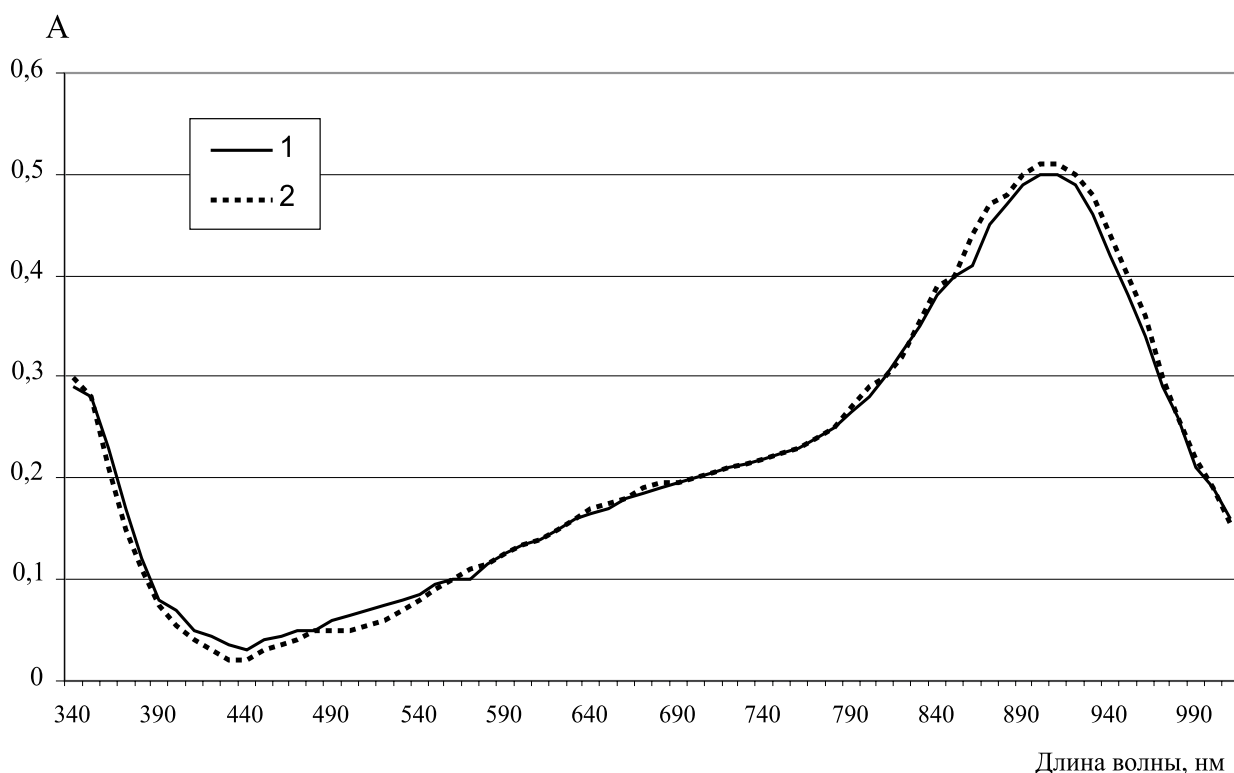


Рисунок. Спектры светопоглощения раствора синего кремнемолибденового комплекса (рН 1–2, 20 мг диоксида кремния) в присутствии восстановителей: 1 – аскорбиновой кислоты, 2 – сульфата меди и аскорбиновой кислоты.

Скорректированные условия анализа позволяют определять кристаллический и аморфный диоксид кремния, находящиеся в одной пробе в присутствии труднорастворимых силикатов и несиликатных примесей металлов (Fe, Ca, Mg, Mn, Si, Al), соединений фосфора и мышьяка.

Предложенный вариант методики выполнения измерений массовой доли диоксида кремния аморфного и кристаллического (в %) в витающей пыли в воздухе рабочей зоны позволяет измерять их массовую долю в диапазоне от 1 до 100 % диоксида кремния (при массе пыли на фильтре от 2 до 10 мг). Неисключенная систематическая погрешность, обуславливаемая погрешностями приготовления растворов, прибора, построения градуировочного графика, отбора проб воздуха, измерения концентрации вещества, составляет для кристаллического диоксида кремния 20 %, для аморфного диоксида кремния – 17,4 %, случайная составляющая для кристаллического диоксида кремния составляет 4,2 %, аморфного – 5,2 %.

Суммарная погрешность метода определения кристаллического диоксида кремния составляет 24,3 %, аморфного – 23,3 %.

Большое разнообразие промышленных аэрозолей, содержащих свободный диоксид кремния, различие в качественном составе и количественном соотношении их компонентов требуют обязательного подтверждения избирательности используемой методики в каждом конкретном случае (на каждом производстве, технологическом процессе). Для этого осуществляют оперативный контроль погрешности измерения свободного диоксида кремния в реальных пробах воздуха, содержащие пыль, с использованием метода добавок: отбирают 2 параллельные пробы воздуха, первую (№ 1) анализируют в точном соответствии с методикой и получают результат анализа содержания аморфного и (или) кристаллического диоксида кремния в анализируемой пыли (X), мкг; к другой пробе (№ 2) добавляют раствор стандартного образца ионов кремния ДСТУ 022.20 (так называемая добавка Д в пре-

делах от 50 до 150 % от содержания вещества, которое определили в первой пробе), анализируют и получают содержание (X_d) аморфного и (или) кристаллического диоксида кремния в пробе № 2. Добавку Д добавляют в пробу к аморфному диоксиду кремния до внесения 4н. раствора щелочи, а к кристаллическому диоксиду кремния (в эту же пробу № 2) — перед добавлением раствора плавня. Результат измерения погрешности измерения (K_d) признают удовлетворительным, если выполняется соотношение:

$$|(X_d - X - Д) \div 0,5 (X_d + X)| \times 100 \leq K_d.$$

В случае превышения норматива погрешности измерения (16 % — для аморфного и 20 % — для кристаллического диоксида кремния) анализы прекращают до выяснения и устранения причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

Отдельные примеры результатов определения свободного диоксида кремния в воздухе рабочей зоны при разработке некоторых горных пород Донбасса, промышленных отходов, а также на рабочих местах предприятий металлургической, угольной, других отраслей промышленности и оперативного контроля погрешности измерения мас-

совой доли диоксида кремния в пробах воздуха, содержащего пыль, с использованием метода добавок приведены в таблице 7.

Как видно из данных, представленных в таблице 7, свободный диоксид кремния в кристаллической форме присутствует в абсолютном большинстве промышленных аэрозолей. Свободный диоксид кремния в виде аморфной модификации присутствует в аэрозолях конденсации при применении кремнистых ферросплавов, при плавке чугуна, при электросварке, при использовании аэросила. Во многих случаях диоксид кремния присутствует в промышленных аэрозолях как в кристаллической, так и в аморфной форме, что требует совершенствования гигиенических подходов к нормированию содержания такой пыли. Если бы учитывалась однонаправленность действия кристаллического и аморфного диоксида кремния, то, по-видимому, изменилась бы величина ПДК пыли в воздухе рабочей зоны шихтовщика (табл. 7), где общее содержание свободного диоксида кремния в пылевом аэрозоле составило более 10 % (9,4 % кристаллического и 1,7 % аморфного); электросварщика, где содержание свободного диоксида кремния составило 4 % (1,8 % кристаллического и 2,6 % аморфного).

Таблица 7

Результаты определения свободного диоксида кремния в воздухе рабочей зоны и показатели оперативного контроля погрешности измерения ($n = 3$, $p = 0,95$)

Наименование рабочих мест, вид пыли	Содержание свободного диоксида кремния					
	кристаллического		Кд, %	аморфного		Кд, %
	%	мг, $\bar{X} \pm S\bar{x}$		%	мг, $\bar{X} \pm S\bar{x}$	
Машинист мельниц завода огнеупорного кирпича (пыль кварцита)	97,1	2,74 ± 0,14	6,4	Не обнаружено		
Машинист комбайна угольной шахты (глинистый сланец)	5,7	0,61 ± 0,03	9,0	0,12	11 ± 1	15,7
Горнорабочий угольной шахты (песчанистый сланец)	21,5	0,56 ± 0,02	12,2	Не обнаружено		
Бункеровщик аглофабрики (аглоруда)	3,9	0,29 ± 0,02	19,7	Не обнаружено		
Горновой доменного цеха металлургического завода	3,4	0,19 ± 0,02	13,5	1,4	0,16 ± 0,02	13,2
Приготовитель термических смесей (корундкарбид-кремниевая смесь)	37,5	1,58 ± 0,11	5,5	Не обнаружено		
Шлаковщик (доменный шлак)	7,5	0,21 ± 0,02	19,5	Не обнаружено		
Бригадир шихтоподготовки мартеновского цеха	9,4	0,75 ± 0,02	8,5	1,7	0,13 ± 0,01	9,9
Электросварщик (флюс АН-60)	15,9	0,79 ± 0,03	9,7	1,8	0,16 ± 0,01	5,0
Электрогазосварщик, электроды АНО - 4 (сварочный аэрозоль)	1,5	0,13 ± 0,03	10,2	2,8	0,74 ± 0,04	9,6
Просеивальщик сыпучих материалов резиноделательного цеха (аэросил)	Не обнаружено			98	2,33 ± 0,20	4,3

Как видно из таблицы 7, при использовании разработанного нами варианта методики оперативный контроль погрешности измерения аморфного и кристаллического диоксида кремния в реальных пробах воздуха, содержащего витающую пыль, не выявил превышения этого показателя в диапазоне массовых долей от 1 до 100 %.

Выводы

1. Известные фотометрические методики совместного определения различных форм свободного диоксида кремния в воздухе рабочей зоны, содержащем промышленные аэрозоли, не обеспечивают достоверное определение массовой доли диоксида кремния. Выявлен ряд факторов, приводящих к значительным ошибкам анализа (наличие в исследуемых пробах ряда примесей, условия сплавления, отбора проб, использования рабочей длины волны при измерении оптической плотности и т. д.).
2. Для обеспечения необходимой достоверности анализа предложено проводить раздельное определение аморфной и кристаллической форм свободного диоксида кремния, а для определения свободного диоксида кремния

суммировать их результаты. Выбраны оптимальные условия проведения реакций и предложен унифицированный вариант методики раздельного спектрофотометрического измерения массовой доли кристаллического и аморфного диоксида кремния в пылевом аэрозоле в диапазоне от 1 до 100 % в воздухе рабочей зоны, суммарная погрешность методики не превышает 25 %.

3. Разработанный вариант методики апробирован при определении массовой доли аморфного и кристаллического диоксида кремния в пробах воздуха, содержащего витающую пыль на рабочих местах предприятий металлургической, угольной и других отраслей промышленности. При этом погрешности измерения свободного диоксида кремния не превышали норматива оперативного контроля погрешности измерения.
4. Совместное присутствие аморфной и кристаллической модификации свободного диоксида кремния в аэрозоле в воздухе рабочей зоны требует уточнения подхода к гигиеническому нормированию концентраций аэрозолей фиброгенного действия в воздухе рабочей зоны.

Литература

1. СП и Н № 4717-88 от 26.05.88 Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
2. Мымляева Л.В. Аналитическая химия кремния / Л.В. Мымляева, В.В. Краснощеков. – М.: Наука, 1972. – 107 с.
3. Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы), № 4945-88. – М.: МП Парогъ, 1992. – С. 29–31.
4. Полежаев Н.Г. Новый метод определения свободной двуокиси кремния в присутствии силикатов / Н.Г. Полежаев // Определение свободной двуокиси кремния в горных породах и рудничной пыли. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1958. – С. 33–43.
5. Методические указания по определению свободной двуокиси кремния в некоторых видах пыли, № 2391-81. – М.: Минздрав СССР, 1981. – 37 с.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – М.: Мир, 1971. – С.218.
7. Методические указания по ускоренному определению кристаллического диоксида кремния в уголь-

ной и породной пыли, № 5886-91 // Методические указания по измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны (Переработанные и дополненные методические указания). – Вып. 12. – М.: ТОО Парогъ, 1994. – С. 51–54.

8. Методические указания по фотометрическому определению аморфного диоксида кремния в производственной пыли, № 5887-91 // Методические указания по измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны (Переработанные и дополненные методические указания). – Вып. 12. – М.: ТОО Парогъ, 1994. – С. 55–57.

9. ГОСТ 12.1.016-79. ССБТ. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ, изменение № 1 к ГОСТ 12.1.016–79. – Введено 15.05.79. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 14 с.

10. ГОСТ 8.010-99. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения. – Взамен ГОСТ 8.010-90; Введено 01.06.2001. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1999. – 15 с.

Мухін В.В., Путіліна О.Н., Алтухова Н.Н.

**ДО ПИТАННЯ ПРО ВИЗНАЧЕННЯ ВІЛЬНОГО ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ В РІЗНИХ
ПРОМИСЛОВИХ І ПРИРОДНИХ АЕРОЗОЛЯХ ПРИ ЗДІЙСНЕННІ ГІГІЄНИЧНОГО
КОНТРОЛЮ**

НДІ медико-екологічних проблем Донбасу і вугільної промисловості, м. Донецьк

Проведена порівняльна оцінка методів визначення вільного діоксиду кремнію, зокрема аморфного і кристалічного, в повітрі робочої зони в пиловому аерозолі. Виявлений ряд чинників, що приводять до значних помилок аналізу. Вибрані оптимальні умови проведення реакцій і запропонований уніфікований варіант методики по спектрофотометричному вимірюванню концентрацій вільного діоксиду кремнію в повітрі робочої зони в пиловому аерозолі в діапазоні вмісту масової частки від 1 до 100 %.

Ключові слова: вільний діоксид кремнію, методика виконання вимірювання, повітря робочої зони

Mukhin V.V., Putilina O.N., Altukhova N.N.

**TO THE QUESTION ABOUT DETERMINATION OF FREE SiO_2 IN VARIOUS INDUSTRIAL
AEROSOLS DURING REALIZATION OF HYGIENIC CONTROL**

Research Institute for Medico-Ecological Problems of Donbass and Coal Industry, Donetsk

The comparative evaluation of determination methods of free SiO_2 including amorphous and crystalline in the industrial aerosols in the working zone air was realized. Factors, which bring to substantial errors were revealed. The optimal conditions of reactions realization were selected. Unification of the method of spectrophotometric determination of free SiO_2 concentration in the working zone air in the dust aerosol in diapason of mass portion content from 1 to 100 % was proposed.

Key words: free SiO_2 , determination method, working zone air

Поступила: 05.11.09

Контактное лицо: Мухин В.В., НИИ медико-экологических проблем Донбасса и угольной промышленности, пр. Ильича, 104 б, г. Донецк, 83059.