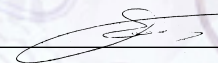


МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Разрешено Минздравом Республики
Беларусь для практического использования

Заместитель министра здравоохранения
Главный государственный санитарный врач
Республики Беларусь



В.И. Ключенович

31 декабря 2002 г.
Регистрационный № 138-1102

ОРГАНИЗАЦИЯ МОНИТОРИНГА ОЗОНА В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ (инструкция по применению)

Учреждение-разработчик: Научно-исследовательский институт санитарии и гигиены

Авторы: проф. С.М. Соколов, проф. В.П. Филонов, канд. мед. наук Т.Е. Науменко, канд. биол. наук
Т.Д. Гриценко, С.Т. Андрианова, С.В. Касюль, В.И. Курлович

Перейти к оглавлению

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ	3
ЭТАПЫ МОНИТОРИНГА ОЗОНА В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ	4
ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЗОНА В ВОЗДУХЕ НА ОСНОВАНИИ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ЭВГЕНОЛОМ	8
Реактивы и аппаратура	8
Отбор пробы воздуха	9
Описание методики определения озона в воздухе	10
ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЗОНА В ВОЗДУХЕ НА ОСНОВАНИИ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ЙОДИСТЫМ КАЛИЕМ	11
Реактивы и аппаратура	11
Отбор пробы воздуха	13
Описание методики определения озона в воздухе	14
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЗОНА В ВОЗДУХЕ	15
Оборудование	16
Реактивы и материалы	16
Отбор проб и анализ	16
Калибровка хемилюминесцентного анализатора	17
Выражение результатов	17
Протокол определения	18

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Комитет по экологической политике ООН разработал долгосрочную экологическую программу для Европы, где среди наиболее острых первоочередных экологических проблем признаны следующие: изменение климата (парниковый эффект), кислотные дожди (коррозирующие газы), тропосферный озон и фотохимические оксиданты. Особое внимание привлекается к трансграничному переносу загрязнений атмосферного воздуха. Это ведет к необходимости введения единых допустимых уровней содержания вредных веществ в атмосфере для Европейского региона.

Озон в приземном слое атмосферы является основным вредным компонентом городского фотохимического смога. Хартия по транспорту, окружающей среде и здоровью (Лондон, 1999) одним из важнейших приоритетов признала уменьшение концентрации озона и ЛОС транспортного происхождения в окружающей среде. Однако в Беларуси не осуществляется контроль за содержанием озона в приземном слое атмосферы, который является индикатором еще более опасных фотооксидантов. Мониторинг атмосферы без озона не является полноценным.

Ранее в СССР на базе токсикологических параметров были установлены различные безопасные уровни озона в приземном слое атмосферы: 160 мкг/м³ (20-минутные периоды осреднения — максимальные разовые предельно допустимые концентрации (ПДК_{мр})) и 30 мкг/м³ (24-часовые периоды осреднения — среднесуточные ПДК (ПДК_{сс})). ПДК_{сс} озона оказались в 3 раза ниже, чем природное содержание озона в чистом воздухе. Рекомендуемые Руководством по качеству атмосферного воздуха в Европе безопасные уровни содержания озона в приземном слое атмосферы претерпели изменения: в 1988 г. предлагались величины 120–200 мкг/м³ (0,076–0,1 ppb) для 1 ч и 100–120 мкг/м³ (0,076–0,1 ppb) для 8 ч; в 1997 г. — 120 мкг/м³ (0,076–0,1 ppb) для 8 ч. Как по времени осреднения, так и по величине существующие ПДК озона не согласуются с новыми токсикологическими и эпидемиологическими данными, а также с рекомендуемыми европейскими уровнями, что диктует необходимость их корректировки.

В связи с этой проблемой нами разработаны новые ОБУВ и класс опасности озона в приземном слое атмосферы с учетом концепции риска, новых экспериментальных и эпидемиологических данных, а также европейских стандартов на уровне 90 мкг/м³ для 24 ч; 120 мкг/м³ для 8 ч; 160 мкг/м³ для 1 с установлением 1 класса опасности.

ЭТАПЫ МОНИТОРИНГА ОЗОНА В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ

Главной целью мониторинга озона является оценка и снижение риска влияния приземного озона на здоровье населения, а также на растительность (леса, естественные экосистемы, зерновые культуры, садоводчество).

Схема развертывания постов наблюдения за приземным озоном имеет ряд требований, выполнение которых будет способствовать пространственной репрезентативности каждого поста мониторинга. Согласно международным требованиям, посты по определению озона должны отвечать двум критериям: 1) посты должны быть расположены в местах географически и климатически репрезентативных, где риск загрязнения населения или растительности приближался бы к порогу или был самым высоким; 2) дополнительные посты должны быть расположены так, чтобы можно было идентифицировать и описывать формирование и транспортировку озона и его составляющих, а также контролировать изменения концентраций озона при приземном загрязнении.

При выборе точек наблюдения должно быть учтено, что озон является вторичным загрязнителем, который не выбрасывается в атмосферный воздух из источников, а образуется в результате фотохимических реакций. Как следствие такого явления и в отличие от первичных примесей, поступающих в атмосферу в результате выбросов, краткосрочные концентрации озона обычно достигают своих пиковых значений на некотором расстоянии от источников выбросов предшественников озона. Предлагается посты сети размещать на репрезентативных участках на территории жилых районов вне зоны прямого воздействия предшественников озона, при этом следует учесть возможную структуру распределения концентраций озона и, что наиболее важно, размещение населения. Следует устанавливать два вида постов сети мониторинга приземного озона — стационарные и маршрутные. Стационарный пост сети мониторинга предназначен для обеспечения непрерывной (через каждые полчаса) регистрации приземного озона. Маршрутный пост предназначен для регистрации уровней озона в фиксированных точках в целях оперативности.

В силу этого мониторинг приземного озона следует условно разделить на два вида: локальный (объективно-субъективный), который организуется в местах производственной деятельности и естественного обитания человека с акцентом на возможные превышения предельно допустимых концентраций озона; и фоновый мониторинг, который организуется в антропогенно чистых зонах и характеризует состояние приземной атмосферы и тропосферы в масштабах региона.

Классификация постов мониторинга озона

Тип	Описание
Фоновый пост	расположен далеко от источников эмиссии в парковой зоне или за городом для контроля фонового загрязнения
Городской пост	используется для мониторинга средних уровней атмосферных загрязнений в городе (фоновой концентрации), включающих эмиссии от транспорта и эмиссии города. Пост непосредственно не находится под влиянием загрязнения транспорта и промышленности
Уличный пост	используется для мониторинга атмосферных уровней загрязнения на улице при интенсивном движении транспортных средств (в день более чем 2000 транспорта в пределах 50 м). Станция расположена в черте города, но может также находиться около автострады

Измерение озона можно разделить на 3 этапа: отбор проб, измерение или анализ, калибровка.

Методы отбора проб

Методы	Описание	Ссылки	Преимущества/недостатки
1. Метод ламинарной струи	поток 150 л/мин, диаметр трубы 15 см. Материал: стекло, нержавеющая сталь, тефлон	ЕРА	+ изокINETический отбор проб, простой метод, – излишне большая конструкция
2. Метод коллекторной турбулентной струи	подобен конструкции модульного сахарного тростника. Материал: стекло, нержавеющая сталь, тефлон		+ низкая стоимость, модульная конструкция, – возможна потеря загрязняющих частиц, в том числе O ₃
3. Отбор проб без трубопровода	анализатор всасывает воздух напрямую на станции отбора проб		+ низкая стоимость, эффективный способ отбора

Обзор методов измерения

Метод	Описание	Ссылка	Преимущества/недостатки
1. Ручные методы			+ рентабельный – трудоемкие измерения
1.1. ВАКИ	абсорбция озона в борной кислоте буферного йодистого калия + фотометрия	FLAMM	– возможны помехи
1.2. NBKI	абсорбция озона в нейтральном буферном растворе йодистого калия + фотометрия	EPA	– возможны помехи
1.3. Индиго- сульфокислый метод	Абсорбция озона в растворе индиго-сульфокислый + фотометрия	VDI 2468 BI.5	- возможны интерференции (помехи)
1.4. Диффузный отбор*	Диффузный отбор в абсорбенте (например DPE, KI, индиго + фотометрия)		+ рентабельный, – комплексное измерение в течение нескольких дней
1.5. Фотометрический метод (I)*	основан на реакции озона с эвгенолом		– возможны помехи
1.6. Фотометрический метод (II)**	основан на реакции озона с йодистым калием		– возможны помехи
2. Автоматизированные методы			+ непрерывные измерения проводятся в реальном времени, – нуждаются в регулярной калибровке и режиме
2.1. Хемилюми- несцентный метод	Измерение хемилюминесцентной реакции между озоном и этиленом	ISO 10313, VDI 2468, BI.4	– ацетилен легко воспламеняется

Организация мониторинга озона в приземном слое атмосферы

2.2. Ультрафиолетовый фотометрический метод	Измерение ультрафиолетового поглощения озоном	ISO CD 13964	– возможны помехи (влажность, некоторые VOCs)
3. Оптические методы***			+ одновременный многокомпонентный анализ, – комплексная концентрация вдоль маршрута
3.1. DOAS-спектрометрия	Избирательная оптическая абсорбция вдоль маршрута		+ легкое, без особых затрат измерение, – дорогой анализатор, измерения затрудняют туманы, сложная область калибровки
3.2 DIAL-спектрометрия	Избирательная оптическая абсорбция отраженного лазерного луча		+ возможность двойного отображения, – дорогой анализатор, сложная область калибровки

*Методические указания по определению вредных веществ в воздухе. М., 1983.

**Методические указания на определение вредных веществ в воздухе. М., 1981.

***Ozone position paper // Document. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 1999.

В качестве базисных методов определения озона в приземном слое атмосферы на первом этапе организации мониторинга рекомендуются фотометрические методы определения озона, которые утверждены в Республике Беларусь для использования в практике государственного санитарного надзора. Хемилюминесцентный метод определения озона в воздухе рекомендуется к апробации на первом этапе организации мониторинга озона, как Международный стандарт ИСО 10313, разработанный с учетом методик анализа американского Агентства по охране окружающей среды EPA-600/S4-80-050, EPA-600/4-79-056, EPA-600/4-79-057.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЗОНА В ВОЗДУХЕ НА ОСНОВАНИИ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ЭВГЕНОЛОМ

Озон — газ с резким специфическим запахом, ощущаемым при концентрации $0,02 \text{ мг/м}^3$, легко разлагается, особенно при повышенных температурах, температура кипения $111,9^\circ \text{C}$, температура плавления $251,4^\circ \text{C}$, хорошо растворим в четыреххлористом углероде, уксусной кислоте, в жидком азоте.

Определение основано на реакции озона с эвгенолом с образованием формальдегида, определяемым фотометрически с фенолгидразином.

Предел обнаружения — $0,6 \text{ мкг}$ озона в анализируемом объеме раствора. Предел обнаружения в воздухе — $0,05 \text{ мг/м}^3$ (при отборе 45 л воздуха). Погрешность определения не превышает $\pm 25\%$. Диапазон измеряемых концентраций — $0,05\text{--}2,5 \text{ мг/м}^3$. Определению не мешает двуокись азота. Формальдегид дает такую же реакцию. Предельно допустимая концентрация озона в воздухе — $0,1 \text{ мг/м}^3$.

Реактивы и аппаратура

1. Реактивы и растворы:

- формалин, ГОСТ 1625-75, 37 и 1% раствор;
- йод, ГОСТ 4159-79, 0,1 N раствор;
- натрий серноватистокислый, ТУ 6-09-2540-72, 0,1 N раствор, готовят из фиксаля;
- натрий едкий, ГОСТ 4328-77, х.ч., 10% раствор;
- соляная кислота, ГОСТ 3118-77, х.ч., 10% раствор;
- крахмал растворимый, ГОСТ 10163-76, х.ч., 0,5% раствор;
- исходный раствор формальдегида. В колбу 200 мл вводят 1 мл 1% раствора формалина, приливают 10 мл воды и добавляют из бюретки 10 мл раствора йода. Затем по каплям прибавляют раствор едкого натра до получения светло-желтого окрашивания. Оставляют на 10 мин , добавляют 2 мл 10% соляной кислоты до полного выделения йода. Содержимое колбы выдерживают 10 мин и оттитровывают раствором тиосульфата натрия с крахмалом в качестве индикатора. В таких же условиях оттитровывают и контрольный раствор (1 мл 0,1 N раствора йода соответствует $1,5 \text{ мг}$ формальдегида);
 - стандартный раствор № 1, содержащий 1 мг/мл формальдегида, готовят из исходного раствора; устойчив длительное время;
 - стандартные растворы формальдегида № 2 и № 3, содержащие 10 и 1 мкг/мл формальдегида готовят соответствующим разбавлением водой раствора № 1 непосредственно перед употреблением;

Организация мониторинга озона в приземном слое атмосферы

- кислота уксусная, ледяная, ГОСТ 61-75, х.ч.;
- эвгенол/4-аллил-2-метоксифенол, 10% раствор в уксусной кислоте;
- спирт этиловый, ГОСТ 5963-67, ректификат;
- фенилгидразин солянокислый, ГОСТ 5834-73, ч.д.а., 1% водный раствор, свежеприготовленный и отфильтрованный;
- хлорамин Б, ТУ 6-09-3021-73, 0,5% раствор отфильтрованный, устойчив в течение 1 недели;
- кислота серная, ГОСТ 4204-77, х.ч., 20% (по весу) раствор.

2. Применяемая посуда и приборы:

- поглотительные сосуды Рыхтера длиной 170 мм диаметром 20 мм;
- пробирки колориметрические размером 15×150 мм;
- колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимость 25 и 50 мл;
- пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимость 1, 2, 5 и 10 мл;
- аспирационное устройство;
- фотоэлектроколориметр;
- сорбционные трубки для отбора проб воздуха из стекла «Пирокс» диаметром 10 мм, длина 200 мм, заполненные 2 мл стеклянной крошки размером 1–2 мм между двумя перфорированными перегородками.

Трубки промывают с помощью водоструйного насоса или резиновой груши растворами обычных моющих средств, затем водопроводной и дистиллированной водой. Сушат при 120–150° С. Стекло-лянную крошку трубок смачивают 0,15 мл уксуснокислого раствора эвгенола. С помощью груши, надетой на входной конец трубки, равномерно распределяют раствор по поверхности стеклянной крошки. Обработанная сорбционная трубка сохраняется в течение суток и служит для разового отбора пробы воздуха. Трубку соединяют при помощи Г-образной переходной трубки с двумя последовательно соединенными поглотительными сосудами.

Отбор пробы воздуха

Воздух со скоростью 3 л/мин протягивают через сорбционную трубку, установленную вертикально входным отверстием вниз, соединенную с поглотительными сосудами, содержащими по 5 мл воды. Для определения концентрации озона на уровне 1/2 ПДК следует отобрать 45 л воздуха.

Описание методики определения озона в воздухе

Содержимое поглотительных сосудов объединяют. Вносят 2,5 мл исследуемого раствора в колOMETрическую пробирку, приливают 0,5 мл этилового спирта и 0,5 мл раствора солянокислого фенолгидразина. Пробирку встряхивают и спустя 15 мин добавляют 0,5 мл раствора хлорамина Б. Через 10 мин прибавляют 1 мл серной кислоты, выдерживают 10 мин и измеряют оптическую плотность растворов при 490 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм относительно воды. Аналогично готовят холостую пробу. Содержание вещества определяют с помощью градуировочного графика по разности измерений оптической плотности растворов пробы и холостой. Соблюдение сроков внесения реактивов и фотометрирования обязательно. Для построения градуировочного графика готовят шкалу согласно табл. 4.

Все пробирки шкалы обрабатывают аналогично пробам, измеряют оптическую плотность и строят график. Шкала устойчива 10 мин.

Таблица 4

Шкала стандартов

№ стандарта	Стандартный раствор № 3, мкг	Стандартный раствор № 2, мл	Вода, мл	Содержание формальдегида, мкг
0	0	0	2,5	0
1	0,2	-	2,3	0,2
8	-	1,0	1,5	10
2	0,5	-	2,0	0,5
3	-	0,1	2,4	1,0
4	-	0,2	2,3	2,0
5	-	0,3	2,2	3,0
6	-	0,5	2,0	5,0
7	-	0,7	1,8	7,0

Концентрацию озона в $\text{мг}/\text{м}^3$ воздуха (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G \times V_1 \times 1,6 \times 1,77}{V \times V_{20}},$$

где G — количество формальдегида, найденное в анализируемом объеме пробы, мкг;

V_1 — общий объем пробы, мл;

V — объем пробы, взятый для анализа, мл;

V_{20} — объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям по формуле;

1,6 — количество озона, соответствующее 1 мкг формальдегида, мкг;

1,77 — эмпирический коэффициент, характеризующий выход продукта реакции.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЗОНА В ВОЗДУХЕ НА ОСНОВАНИИ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ЙОДИСТЫМ КАЛИЕМ

Определение основано на реакции озона с йодистым калием с выделением йода, который с соляно-кислым диметил-п-фенилендиамином образует окрашенный продукт.

Предел обнаружения — 0,4 мкг в анализируемом объеме раствора. Предел обнаружения в воздухе — 0,05 мг/м³ (расчетная).

Определению мешают окислы азота, перекись водорода, хлор, другие окислители и некоторые восстановители. Для задержания окислов азота, перекиси водорода и газообразных восстановителей применяют фильтрующий патрон. Окислители и восстановители в виде аэрозоля задерживают с помощью двух фильтров АФА-В, помещенных в патрон, который ставят перед поглотительными приборами.

Предельно допустимая концентрация озона в воздухе — 0,1 мг/м³.

Реактивы и аппаратура

1. Реактивы и растворы:

- фиксанал йода 0,01 г/экв.;
- стандартный раствор йода с содержанием 10 мкг/мл готовят перед употреблением в мерной колбе емкостью 100 мл; вносят 0,8 мл 0,01 N раствора йода; доводят до метки 1% раствором йодистого калия;
- калий йодистый, х.ч., ГОСТ 4232-65, 1% раствор;

Организация мониторинга озона в приземном слое атмосферы

– N, N-диметил-n-фенилендиамин дигидрохлорид, ч.д.а., МРТУ 6-09-635-63; 0,02% раствор, свежеприготовленный из перекристаллизованного. Для перекристаллизации 6 г вещества вносят в термостойкий стакан, добавляют 90 мл 96° спирта и помещают на водяную баню, имеющую температуру 90–98° С. Содержание стакана перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения вещества. Раствор быстро фильтруют через складчатый фильтр, фильтрат помещают на водяную баню с температурой 90° С. После закипания быстро и осторожно добавляют ацетон до заметного помутнения раствора (160 мл). Раствор снова помещают на водяную баню, перемешивают и протирают стеклянной палочкой по стенкам стакана до выпадения осадка. Затем к раствору с осадком добавляют 120 мл ацетона и помещают стакан в емкость со льдом. Через 10–15 мин раствор декантируют с осадка. К осадку добавляют 60 мл ацетона, перемешивают и осадок отфильтровывают через бумажный фильтр на воронке Бюхнера. Осадок с фильтра переносят в стакан, прибавляют 60 мл спирта и повторяют операцию перекристаллизации, как описано выше. Осадок после второй перекристаллизации промывают на воронке Бюхнера под вакуумом ацетоном дважды по 50 мл. Полученный продукт сушат между листами фильтровальной бумаги, помещают в эксикатор и хранят над прокаленной окисью кальция;

- натрий едкий, х.ч., ГОСТ 4328-66;
- азотная кислота, ГОСТ 4461-67, 0,1 N и 10% растворы;
- серебро азотнокислое, х.ч., ГОСТ 1277-63, 1% раствор;
- метиловый красный, ГОСТ 5853-51, 0,001% раствор;
- ацетон, ГОСТ 2603-71;
- соляная кислота, х.ч., ГОСТ 3118-67, 25% и 0,1 N растворы;
- этиловый спирт, ГОСТ 5963-67;
- серная кислота, ГОСТ 4204-66, концентрированная;
- хромовый ангидрид, ч., ГОСТ 3776-68;
- силикагель марки АСК фракции 0,25–0,5 мм;
- фильтрующий патрон: U-образную трубку высотой 8–9 см, диаметром 0,5–0,6 см заполняют примерно на 7 см ее высоты сорбентом Мохова — Шинкаренко. Концы трубки закрывают ватным тампоном. Перед отбором пробы трубку подсоединяют перед поглотительным прибором. При отсутствии сорбента его готовят следующим образом: силикагель кипятят в течение часа с 25% раствором соляной кислоты, затем отмывают горячей водой до отрицательной реакции на ионы хлора (реакция с азотнокислым серебром).

Организация мониторинга озона в приземном слое атмосферы

Силикагель сушат в сушильном шкафу, а затем прокаливают в муфеле при 480–500° С в течение 2 ч. Хранят в банке с притертой пробкой. К 4,7 г силикагеля, нагретого до 35–40° С, добавляют при непрерывном перемешивании 2 мл раствора хромового ангидрида в концентрированной серной кислоте (на 20 мл кислоты 0,6 г хромового ангидрида) до получения однородной массы оранжевого цвета. Полученный реагент хранят в банке с притертой пробкой без доступа влаги.

2. Посуда и приборы:

- аспирационное устройство;
- поглотительные приборы с пористой пластинкой № 2;
- пробирки колOMETрические плоскодонные из бесцветного стекла высотой 120 мм, внутренним диаметром 15 мм;
- пипетки градуированные, ГОСТ 20292-74, вместимость 1, 5, 10 мл с делениями на 0,01 и 0,1 мл;
- цилиндры мерные, ГОСТ 1770-74;
- колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 1 л и 100 мл;
- баня водяная;
- стаканы химические вместимостью 500 мл;
- патроны для фильтров;
- фильтры АФА и бумажные с синей лентой;
- воронки стеклянные;
- воронки Бюхнера;
- термометр на 1000° С;
- фотоэлектрический колориметр.

Отбор пробы воздуха

Воздух со скоростью 0,5–1 л/мин аспирируют через поглотительный прибор, содержащий 10 мл 1% раствора йодистого калия. Для определения 1/2 ПДК необходимо отобрать 16 л воздуха.

Описание методики определения озона в воздухе

Из поглотительного прибора в пробирку вносят 5 мл пробы, прибавляют 0,5 мл 0,02% раствора солянокислого диметилпарафенилендиамина. Раствор перемешивают и через 10 мин фотометрируют в кюветках с толщиной слоя 10 мм при длине волны 490 нм по сравнению с контролем, который готовят одновременно и аналогично пробам.

Содержание озона в анализируемом объеме определяют по предварительно построенному калибровочному графику. Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов согласно табл. 5.

Таблица 5

Шкала стандартов

№ стандарта	Стандартный раствор йода, мл	Йодид калия, 1% раствор, мл	Содержание йода, мкг
1	0,2	5,0	0
2	0,2	4,8	2,0
3	0,4	4,6	4,0
4	0,6	4,4	6,0
5	0,8	4,2	8,0
6	1,0	4,0	10,0

Во все пробирки шкалы прибавляют по 0,5 мл 0,02% раствора соляно-кислого диметилпарафенилендиамина, перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов и строят график. Шкалой стандартов можно пользоваться для визуального определения. В этом случае ее готовят в колориметрических пробирках одновременно с пробамии. Для определения озона можно также пользоваться искусственной шкалой стандартов, приготовленной согласно табл. 6.

Шкала стандартов

№ стандарта	0,001% раствор метилрота, мл	0,1 N раствор соляной кислоты, мл	Содержание озона, мкг
1	0	5,5	0
2	0,15	5,35	0,4
3	0,3	5,2	0,75
4	0,44	5,05	1,1
5	0,49	5,01	1,5
6	0,7	4,8	1,9

Концентрацию озона в мг/м^3 воздуха X вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G \times V_1 \times 0,189}{V \times V_{20}},$$

где G — количество йода, найденное в анализируемом объеме, мкг;

V_1 — общий объем пробы, мл;

V — объем пробы, взятый для анализа, мл;

V_{20} — объем воздуха, взятый для анализа, приведенный к стандартным показателям, л;

0,189 — коэффициент пересчета йода на озон. При пользовании искусственной стандартной шкалой умножают на коэффициент.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЗОНА В ВОЗДУХЕ

Международный стандарт ИСО 10313 регламентирует хемилюминесцентный метод определения массовой концентрации озона в окружающем воздухе. Метод применим для определения массовой концентрации озона в диапазоне от 2 мг/м^3 (0,001 ppm) до 10 мг/м^3 (5 ppm) при 2°C и давлении 101,3 кПа. Международный стандарт ИСО 10313 разработан с учетом методик анализа американского агентства по охране окружающей среды EPA-600/S4-80-050, EPA-600/4-79-056, EPA-600/4-79-057.

Сущность метода заключается в определении озона с использованием хемилюминесценции пробы при ее обработке этиленом. Интенсивность выделяемого при реакции света пропорциональна концентрации озона в пробе воздуха.

Оборудование

Стандарт рекомендует применять хемилюминесцентный анализатор, состоящий из системы впуска пробы и этилена, реакционной камеры, соединенной через фотоумножитель с детектором, который снабжен электронной системой регистрации. Схема типичной системы определения озона:

- ультрафиолетовый фотометр, с применением ртутной лампы низкого давления, с оптическим окном из кварца высокой чистоты между ртутной лампой и абсорбционной ячейкой. Детектор фотометра (фотодиод на основе теллурида цезия) должен обеспечивать измерение на длине волны 253,7 нм;
- генератор озона должен обеспечивать поступление озона постоянной концентрации на всем протяжении калибровки. Избыток озона должен удаляться из-за вредного воздействия на персонал;
- регулятор расхода, обеспечивающий постоянный поток воздуха в течение всего периода калибровки;
- газовый счетчик;
- насос;
- двухходовой кран для переключения потока нулевого воздуха;
- термометр с точностью измерения $\pm 0,1^\circ \text{C}$;
- манометр с точностью измерения $\pm 0,1 \text{ кПа}$.

Реактивы и материалы

Подводящие трубки, фильтр, этилен чистотой не менее 99,5%, нулевой воздух.

Отбор проб и анализ

Систему отбора устанавливают в требуемом месте и в соответствии с инструкциями изготовителя прибора проводят отбор проб и запись результатов измерения. При длительной эксплуатации калибровку прибора приводят каждые 3 мес., установку нуля следует проводить еженедельно.

Калибровка хемилюминесцентного анализатора

Анализ окружающего воздуха проводят только с помощью откалиброванного анализатора. Для калибровки выпускают нулевой воздух на вход и выводят прибор на ноль. Регулируют озоновый генератор на подачу максимальной концентрации озона и впускают озон на вход. Записывают показания фотометра при 254 нм, температуру и давление в фотометрической ячейке. Затем проводят не менее трех измерений с другими концентрациями озона. На основе полученных данных строят калибровочную кривую или рассчитывают соответствующий фактор отклика.

Если прямая калибровка фотометра невозможна, проводят калибровку, как указано выше, используя вместо прямого ультрафиолетового стандарта переходный стандарт. Переходный стандарт должен отвечать следующим требованиям: его точность должна быть определена по прямому ультрафиолетовому методу и проверена не реже одного раза в год. Стандарт рекомендует для этих целей применять газофазное титрование избытка окиси азота озоном или различные химические лабораторные методы.

Определению озона не мешают обычные загрязнения в воздухе.

Выражение результатов

При калибровке массовую концентрацию озона (O_3) в mg/m^3 рассчитывают по уравнению:

$$p(O_3) = \frac{-101,3 T \ln \frac{I}{I_0}}{298 \times 1,44 \times 10^{-5} \times b \times p}$$

где b — длина оптического пути, м;

I/I_0 — пропускная способность пробы озона;

p — давление в фотометрической ячейке, кПа;

T — температура в фотометрической ячейке, К;

$1,44 \times 10^{-5}$ — коэффициент абсорбции озона, m^2/mg

При измерении пробы воздуха записывают по прибору массовую концентрацию озона или получают ее по градуировочному графику. Результаты представляют в mg/m^3 при $25^\circ C$ и 101,3 кПа или в ppm. Для озона 1 ppm (V/V) равно $1960 mg/m^3$ при $25^\circ C$ и 101,3 кПа.

Общая точность при 95% доверительной вероятности и при применении прямой калибровки составляет $\pm 5\%$. При аккуратной работе можно достичь точности $\pm 1\%$. Обычно в лабораториях западных стран точность при анализе озона $\pm 3,5\%$.

Протокол определения

Протокол определения должен содержать следующую информацию: а) ссылку на международный стандарт ИСО 10313;

- б) полное описание работы;
- в) полученные результаты;
- г) любые необычные обстоятельства, отмеченные в процессе определения.

Следует выделить главные элементы мониторинга:

- проект сети мониторинга: число постов, критерии размещения;
- методы измерения: отбор проб, процедура калибровки и анализ данных;
- оценка оборудования и выбор: утверждение методов, проверка работы прибора;
- обычные действия: калибровка, обслуживание, управление и обучение.

На основании анализа организации сетей мониторинга приземного озона в развитых странах и учитывая сложившуюся ситуацию по данному вопросу в республике предложено организовать внедрение мониторинга озона в два этапа.

На первом этапе организации мониторинга за приземным озоном в г. Минске точки наблюдения (замеров) следует расположить на пересечении улиц Академическая, Ботаническая, Платонова, Сурганова — 1-я точка, 2-й точка — центр Ботанического сада НАНБ, 3-я точка — станция мониторинга озона на базе БГУ — ННИЦ МО БГУ, г. Минск, ул. Курчатова, 7.

Второй этап — перспективный, на данном этапе предлагается осуществлять контроль за содержанием озона на стационарных постах департамента гидрометеорологии Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды, которые максимально отвечают требованиям модели мониторинга озона.