

Т. И. Ахметова, С. В. Вдовина

## ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ АРСИНА В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗООБРАЗНЫХ СИСТЕМАХ

*Ключевые слова:* определение арсина в газах, фотоколориметрический метод по реакции с диэтилдитиокарбаминатом серебра.

*В статье рассмотрен эффективный способ определения микроколичеств арсина в газах путем его концентрирования в кипящем слое силикагеля, обработанного азотнокислым серебром, в виде мышьяковистокислого серебра, последующего восстановления его в кислой среде с помощью цинка, поглощения выделяющегося при этом арсина раствором диэтилдитиокарбамината серебра и фотометрирования окрашенного раствора. Показана возможность применения метода, практически испытанного с применением товарного пропилена, для определения содержания арсина в различных газообразных системах.*

*Keywords:* arsine determination in gases, fotokolorimetric method by reaction with silver diethylditiokarbaminat.

*The article presents an effective method for determining trace amounts of arsine in gases by its concentration in a fluidized bed of silica gel treated with silver nitrate, in the form arsenite silver and subsequent recovery present it in an acid medium with zinc absorption produced during this arsine solution diethylditiokarbaminat painted silver and photometry solution. The possibility of application of the method is practically tested using the commercial propylene, for the determination of arsine in various gaseous systems.*

Задача обеспечения безопасности жизнедеятельности человека является одной из ключевых задач мирового сообщества. В современном высокотехнологичном мире эта проблема не только не перестает быть актуальной, но и приобретает новые аспекты, связанные с увеличением числа потенциальных источников опасности. Одним из таких источников являются соединения мышьяка, в частности арсин ( $\text{AsH}_3$ , мышьяковистый водород), который образуется в результате реакций разложения арсенидов металлов кислотами [1], а также восстановления водородом разнообразных соединений мышьяка [2]. В настоящее время в результате антропогенной деятельности его можно обнаружить как в атмосфере, водах, почвах и донных осадках, так и в тканях живых организмов [3,4].

Мышьяковистый водород – бесцветный газ, даже в микроколичествах является сильным гемолизическим ядом, вызывающим гемолиз эритроцитов и образование метгемоглобина, который нарушает деятельность печени и почек. Опасность усугубляется тем, что первые признаки отравления появляются обычно лишь спустя 2-10 ч после вдыхания арсина [2,5]. Ввиду повышенной агрессивности арсина по отношению к катализаторам полимеризации возникает также необходимость определения его содержания в газообразных мономерах с чувствительностью на уровне млрд<sup>-1</sup>.

Для определения арсина в воздухе используют метод, основанный на измерении интенсивности окраски, проявляющейся на реактивной бумаге, пропитанной раствором хлорида и бромида ртути или сульфата меди, при действии арсина [6]. Недостатком метода является погрешность определения, связанная с визуальной оценкой интенсивности окраски, а также недостаточная чувствительность, которая составляет десятки доли микрограмма на 1 дм<sup>3</sup>. При рекомендуемой скорости отбора пробы (0,1 дм<sup>3</sup>/мин) и продолжительности отбора 1 ч минимально определяемая концентрация (МОК) арси-

на в газах составит 16,6 мкг/м<sup>3</sup>, что выше требуемого уровня для оценки качества газообразных мономеров.

Аналогичные методы, где в качестве носителя реактивов используют силикагель, алюмогель, фарфоровый порошок и др., а также методы, основанные на применении индикаторных трубок, заполненных силикагелем, пропитанным раствором хлорида золота или хлорида ртути [6,7] также недостаточно чувствительны для определения арсина при концентрациях ниже 40 мкг/м<sup>3</sup>. Чувствительность способа определения арсина в воздухе путем окисления его перманганатом калия, взаимодействия мышьяковой кислоты с молибдатом аммония и фотоколориметрирования синего раствора восстановленной гетерополиокислоты составляет 150 мкг/м<sup>3</sup>. Кроме недостаточной чувствительности данного метода, не приемлемы и условия анализа, так как окислительная смесь (смесь  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), используемая в качестве поглотительного раствора, легко реагирует с олефинами и ацетиленовыми углеводородами [8]. Высокой чувствительностью характеризуются методы определения арсина, основанные на атомно-абсорбционной спектrophотометрии [6,7,9,10], применение которых ограничено из-за сложности аппаратуры.

Наиболее доступным и перспективным является способ определения арсина по реакции с диэтилдитиокарбаминатом серебра (ДДК Ag) с последующим фотоколориметрированием окрашенного раствора, по которому газ, содержащий арсин (поскольку целью является определение общего содержания мышьяка, предварительно соединения мышьяка восстанавливают до арсина при действии цинка в кислой среде) пропускают через раствор ДДК Ag в пиридине, и интенсивность образующейся красной окраски фотометрируют [11]. Однако данный метод также обладает низкой чувствительностью.

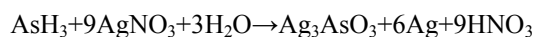
Требуемая чувствительность (1 млрд<sup>-1</sup>) определения мышьяковистого водорода в пропилене

достигается путем концентрирования арсина в «кипящем» слое силикагеля, обработанного азотнокислым серебром, в виде мышьяковистокислого серебра, последующего восстановления его в кислой среде с помощью цинка, поглощения образующегося при этом арсина раствором ДДК Ag и фотометрирования окрашенного раствора.

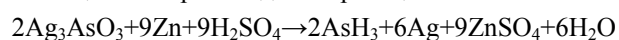
Силикагель предварительно размельчают, отсеивают с отбором фракции 0,6÷1 мм, промывают раствором соляной кислоты с концентрацией 6 моль/дм<sup>3</sup> при кипячении, затем дистиллированной водой до отсутствия хлорид-иона и сушат. Промытый и высушенный силикагель заливают раствором азотнокислого серебра с массовой долей 1,5 %, взятым в количестве 4 объема раствора на 3 объема силикагеля, выдерживают 15-20 мин, затем избыток раствора декантируют, а силикагель сушат при 90 °С в течение 3 ч.

Использование кипящего слоя силикагеля, обработанного азотнокислым серебром, в качестве поглотительной среды позволяет увеличить скорость пропускания анализируемого газа до 7 дм<sup>3</sup>/мин в отличие от применяемых в известных методах жидких поглотителей, при которых допустимая скорость пропускания газа не превышает 0,9 дм<sup>3</sup>/мин. Соответственно увеличению скорости пропускания пробы повышается чувствительность метода. Определяемые количества образующегося при концентрировании мышьяковистокислого серебра при перемешивании растворяются в воде и в присутствии цинка в кислой среде восстанавливаются до арсина.

При концентрировании арсина на слое сорбента протекает реакция по уравнению:



Восстановление арсенита серебра металлическим цинком происходит по реакции:



Состав соединения диэтилдитиокарбамина серебра с мышьяковистым водородом не установлен.

Методика испытана на искусственных смесях и при анализе товарного пропилена, содержащего арсин в количествах от 2 до 3 млрд<sup>-1</sup> [12]. Для построения градуировочного графика в конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносили по 3 см<sup>3</sup> подготовленного сорбента, 0,25-0,5-1,0-1,5-2,0 см<sup>3</sup> рабочего стандартного раствора мышьяка с концентрацией 0,005 мг/см<sup>3</sup>, доливали до 25 см<sup>3</sup> дистиллированной водой, добавляли по 5 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, по восемь капель раствора хлорида олова и, закрыв колбу пробкой, оставляли на 15 минут. Затем в раствор вносили по 2 г цинка и быстро закрывали колбу пробкой с двумя отверстиями, в одно из которых вставляли делительную воронку вместимостью 50 см<sup>3</sup>, содержащую 15-20 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. В другое отверстие вставляли Г-образную газоотводную трубку, которую присоединяли к очистительной трубке, заполненной ватой, импрегнированной ацетатом свинца (для удерживания, мешающего определению сероводорода). Второй конец очиститель-

ной трубки присоединяли к сифону микропоглотителя, содержащего 5,0 см<sup>3</sup> раствора диэтилдитиокарбамина серебра (ДДК Ag) в пиридине.

По окончании выделения газа (через 40 минут) раствор из микропоглотителя переливали в кювету фотоэлектроколориметра с толщиной слоя 10 мм и определяли его оптическую плотность при (538±10) нм (зеленый светофильтр) по отношению к дистиллированной воде.

В аналогичных условиях проводили контрольный опыт с 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и со всеми реактивами, исключая стандартный раствор арсенита натрия. По полученным данным строили градуировочный график, откладывая на оси абсцисс количество мышьяка в фотометрируемом растворе в мкг, на оси ординат - соответствующую разность оптических плотностей рабочего и контрольного опытов. Оптические плотности растворов комплексного соединения арсина с диэтилдитиокарбамина серебра в пиридине подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера при длине волны 538±10 нм в интервале концентраций арсина от 0,00025 мг/см<sup>3</sup> до 0,003 мг/см<sup>3</sup>.

Отбор проб пропилен производили в соответствии с ГОСТ 14921 в пробоотборник типа ПГО-400 и анализировали пропилен как описано ниже.

**Таблица 1 – Рекомендуемые объемы пробы для анализа**

| Предполагаемое содержание арсина, млрд <sup>-1</sup> | Рекомендуемый объем пробы, дм <sup>3</sup> |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1-5                                                  | 600-200                                    |
| 5-10                                                 | 200-100                                    |
| 10-50                                                | 100-20                                     |
| 50-100                                               | 20-10                                      |

В поглотительный прибор Зайцева с помощью маленькой химической воронки вносили 3 см<sup>3</sup> сорбента, отмеренного цилиндром вместимостью 10 см<sup>3</sup>. Сифон поглотительного прибора с сорбентом подсоединяли к точке отбора анализируемого газа, оборудованной испарительной трубкой, обогреваемой в водяной бане с температурой 80-90 °С. На входе в поглотитель устанавливали трубку, заполненную ватой, импрегнированной ацетатом свинца. Выходную трубку поглотительного прибора подсоединяли через пылеулавливающую склянку (поглотительный прибор с пористой пластинкой) к газовому счетчику. Анализируемый газ пропускали через кипящий слой силикагеля со скоростью 5-7 дм<sup>3</sup>/мин в количестве, указанном в табл. 1. После пропускания необходимого объема пробы краны закрывали, сорбент из поглотителя и пылеулавливателя высыпали в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, туда же приливали 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 5 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. Колбу устанавливали на магнитную мешалку и перемешивали содержимое в течение 3 мин. Затем к содержимому колбы приливали 8 капель раствора хлорида олова, закрыв колбу, перемешивали в течение 3 минут, вносили 2 г стружек металлического цинка, быстро закрывали колбу пробкой, в которую были вставлены воронка и Г-образная трубка и продолжали анализ как при построении градуировочного графика.

Контрольный опыт проводили в аналогичных условиях с 3 см<sup>3</sup> сорбента. Массовую долю арсина в пробе ( $A$ , млрд<sup>-1</sup>) рассчитывали по формуле

$$A = \frac{c \cdot V_r \cdot 1,04 \cdot 1000}{V \cdot M},$$

где  $c$  - содержание мышьяка в фотометрируемом растворе, соответствующее разности оптических плотностей рабочего и контрольного опытов, найденное по градуировочному графику, мкг; 1,04 - коэффициент пересчета мышьяка в арсин;  $M$  - молярная масса пропилена, г/моль;  $V_r$  - объем 1 моль газа при 20 °С, дм<sup>3</sup>;  $V$  — объем газа, пропущенный через поглотитель, приведенный к нормальным условиям, дм<sup>3</sup>.

Определение арсина 1 млрд<sup>-1</sup> достигается при объеме пробы 500 дм<sup>3</sup>. Продолжительность анализа без учета времени концентрирования 60-70 мин. Статистически обработанные результаты измерений при  $n = 7$ ;  $p = 0,95$  представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Метрологические характеристики методики определения арсина в газах**

| $x$ , млрд <sup>-1</sup> | $s$ , млрд <sup>-1</sup> | $x \pm t_s$ , млрд <sup>-1</sup> | $W$ , % отн. |
|--------------------------|--------------------------|----------------------------------|--------------|
| 2,8                      | 0,1                      | 2,8±0,09                         | 3,5          |

где  $x$  — среднее арифметическое значение результата определения арсина в пробе;  $s$  — стандартное отклонение;  $x \pm t_s$  — доверительный интервал;  $W$  — относительная погрешность определения.

Высокая чувствительность и доступность методики представляет интерес и с точки зрения возможности его использования для анализа других углеводородов - ближайших гомологов пропилена (этилена и бутилена), а также газообразных предельных углеводородов (парафинов). Для того чтобы обосновать данную возможность необходимо сопоставить физические характеристики перечисленных углеводородов с пропиленом, а также учесть реакционную способность этих соединений и особенности геометрического строения их молекул. Перечисленные углеводороды при нормальных условиях являются газообразными веществами, обладающими низкими температурами кипения и плавления, а также близкими значениями оптических плотностей [13]. Что касается реакционной способности, то при подобранном в методике температурном режиме рассматриваемые углеводороды не будут подвергаться ни разложению, ни изомеризации, а непредельные углеводороды также не будут вступать в реакции полимеризации.

Вследствие насыщенности и неполярного характера химических связей соединения парафинового ряда будут проявлять инертность по отношению ко всем реагентам, используемым в данном анализе. То, что методика опробована на пропилене, является основанием для предположения, что представители ряда олефинов так же не будут подвергаться химическим преобразованиям в ходе определения примесей арсина.

Необходимо учесть также возможность обра-

зования клатратных соединений (соединений включения) между газообразными углеводородами и адсорбентом, который характеризуется развитой пористой структурой. Литературные данные показывают, что только углеводороды, содержащие в прямой цепочке не менее шести атомов углерода (т.е., например, в ряду парафинов начиная с  $n$ -гексана), способны образовывать кристаллические комплексы с адсорбентами типа карбамида, цеолитов и др. подобных материалов [14].

Таким образом, рассмотренная методика, обладающая высокой чувствительностью, доступностью применяемых реактивов и оборудования может использоваться для анализа ближайших гомологов пропилена, а также газообразных парафиновых углеводородов и воздуха.

## Литература

1. Немодрук, А.А. Аналитическая химия мышьяка / А.А. Немодрук. - М.: Наука, 1976. - 244 с.
2. Некрасов, Б.В. Учебник общей химии. / Б.В. Некрасов. - 4-изд. перераб. - М.: Химия, 1981. - 560 с.
3. Cornelis R. Handbook of elemental speciation II: species in the environment, food, medicine and occupation health / R. Cornelis [et al.] - New York: John Wiley and Sons Ltd, 2005. P. 69-83.
4. Мухутдинова, Т.З. Формирование инновационной компетентности и экологической культуры специалистов предприятий нефтегазохимического комплекса – необходимое условие устойчивого развития региона / Т.З. Мухутдинова. – Казань: Вестник Казан. технол. ун-та, 2012. – Т. 15, № 21. С. 195-202.
5. Горонковский, И.Т. Краткий справочник по химии. / И.Т. Горонковский, Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. - 5-изд. перераб. и доп. – Киев: Наукова думка, 1987. - 829 с.
6. Перегуд, Е.А. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе / Е.А. Перегуд, М.С. Быховская, Е.В. Гернет. - М.: Химия, 1970. – 359 с.
7. Перегуд, Е.А. Санитарно-химический контроль воздушной среды: справочник / Е.А. Перегуд. - Л.: Химия, 1978. - 336 с.
8. Исагулянц, В.А. Химия нефти: руководство к лабораторным занятиям / В.А. Исагулянц, Г.М. Егорова. - 2-е изд. перераб. и доп. - М.: Химия, 1965.- 517 с.
9. Matusiewicz, H. Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace/ H. Matusiewicz, R.E. Sturgeon // Spectrochim. Acta. Part B. - 1996. - V. 51. - P. 377-397.
10. Matusiewicz, H. Chemical vapor generation with slurry sampling: a review of atomic absorption applications / H. Matusiewicz // J. Appl. Spectrosc. Reviews. - 2003. - V. 38. - P. 263-294.
11. Лейте, В. Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте. / Лейте В. - Л.: Химия, 1980. – 343 с.
12. Т. И. Ахметова. Дисс. канд. хим. наук, Каз. гос. технологический. ун-т, Казань, 1999. – 130 с.
13. Травень, В.Ф. Органическая химия. В 2 т. Т.1: Учеб. для вузов / В.Ф. Травень. - М.: Академкнига, 2004. – 727 с.
14. Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С.Р. Сергиенко. – М.: Химия, 1964. – 541 с.