

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 (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 гемолитическим 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-1. Для определения арсина в воздухе используют метод, основанный на измерении интенсивности окраски, проявляющейся на реактивной бумаге, пропитанной раствором хлорида и бромиды 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 десятые доли микрограмма на 1 дм³. При рекомендуемой скорости отбора пробы (0,1 дм³/мин) и продолжительности отбора 1 ч минимально определяемая концентрация (МОК) арсина в газах составит 16,6 мкг/м³, 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/м³. Чувствительность способа определения арсина в воздухе путем окисления его перманганатом калия, взаимодействия мышьяковой кислоты с молибдатом аммония и фотоколориметрирования синего раствора восстановленной гетерополиоксикислоты составляет 150 мкг/м³. Кроме недостаточной чувствительности данного метода, не приемлемы и условия анализа, так как окислительная смесь (смесь KMnO_4 и H_2SO_4), используемая в качестве поглотительного раствора, легко реагирует с олефинами и ацетиленовыми углеводородами [8]. Высокой чувствительностью характеризуются методы определения арсина, основанные на атомно-

абсорбционной спектрофотометрии [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-1) 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/дм³ 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 дм³/мин в отличие от применяемых в известных методах жидких поглотителей, при которых допустимая скорость пропускания газа не превышает 0,9 дм³/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: $\text{AsH}_3 + 9\text{AgNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_3\text{AsO}_3 + 6\text{Ag} + 9\text{HNO}_3$ Восстановление арсенита серебра металлическим цинком происходит по реакции: $2\text{Ag}_3\text{AsO}_3 + 9\text{Zn} + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{AsH}_3 + 6\text{Ag} + 9\text{ZnSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ Состав соединения диэтилдитиокарбамината 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-1 [12]. Для построения градуировочного графика в конические колбы вместимостью 100 см³ вносили по 3 см³ подготовленного сорбента, 0,25-0,5-1,0-1,5-2,0 см³ рабочего стандартного раствора мышьяка с концентрацией 0,005 мг/см³, доливали до 25 см³ дистиллированной водой, добавляли по 5 см³ 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 см³, содержащую 15-20 см³ 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 очистительной трубки присоединяли к сифону микропоглотителя, содержащего 5,0 см³ раствора диэтилдитиокарбамината 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 см³ 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 диэтилдитиокарбаминатом серебра в пиридине подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера при длине волны 538 ± 10 нм в интервале концентраций арсина от 0,00025 мг/см³ до 0,003 мг/см³. Отбор проб пропилена 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-1

Рекомендуемый объем пробы, дм ³	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 ³ сорбента, отмеренного цилиндром вместимостью 10 см ³ . 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 ³ /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 ³ , туда же приливали 25 см ³ дистиллированной воды и 5 см ³ 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 см³ сорбента. Массовую долю арсина в пробе (А, млрд-1) рассчитывали по формуле где с - 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; М - молярная масса пропилена, г/моль; V_г - объем 1 моль газа при 20 °С, дм³; V — объем газа, пропущенный через поглотитель, приведенный к нормальным условиям, дм³. Определение арсина 1 млрд-1 достигается при объеме пробы 500 дм³. 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-1 s, млрд-1 $x \pm tS$, млрд-1 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; $x \pm tS$ — 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 бутиленов), 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 и 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 образования 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 н-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.