

Хемосорбционное фотометрическое определение мышьяка в газоздушных средах для целей экологического контроля и мониторинга

© 2011. О. Ю. Растегаев, к.х.н., нач. отдела,
Т. П. Толоконникова, вед. инженер, А. О. Малишевский, н.с.,
В. Н. Чупис, д.ф.-м.н., директор,
Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии,
e-mail: info@sar-ecoinst.org

Разработаны методики фотометрического определения неорганических соединений мышьяка для целей экологического контроля и мониторинга на уровне $3 \cdot 10^{-4}$ мг/м³. Предложен способ концентрирования соединений мышьяка из атмосферного воздуха и промышленных выбросов с помощью модифицированного гидрофильного и аэрозольного фильтров. Предлагается мышьяк определять в форме молибденовых гетерополикислот с предварительным концентрированием в виде арсина, что позволяет снизить границу определяемых содержаний до $5 \cdot 10^{-5}$ мг/м³. Методика апробирована на промышленных объектах и в программах экологического мониторинга химических предприятий.

A new methodology of arsenical inorganic compounds photometric detecting at levels of $3 \cdot 10^{-4}$ mg/m³ for the purposes of ecological monitoring was developed together with the procedure of arsenic compounds concentration from the atmospheric air and industrial emissions with a modified hydrophilic filter and an aerosol filter. Arsenic detection is made in form of molybdenic heteropoliacids with preliminary concentration in the form of arsine, which allows lowering the minimum determinability to 10^{-5} mg/m³. The methodology is approved at industrial plants and in state programs of environmental monitoring of chemical plants.

Ключевые слова: определение мышьяка, хемосорбция, газоздушные среды

Key words: arsenic detecting, chemosorbition, air-gas media

Эффективность проведения экологического контроля и мониторинга определяется наличием адаптированных к реальным условиям методик, позволяющих контролировать экологические (природоохранные) нормы предприятия [1 – 2].

Расширение границ использования соединений мышьяка в специальных отраслях промышленности приводит к появлению новых технологий переработки мышьяксодержащих природных ресурсов и отходов [3 – 5]. Для определения различных соединений мышьяка используют практически все известные аналитические методы [6 – 9]. Наибольшее распространение в исследовании природных сред получили фотометрический метод, основанный на использовании селективных реакций арсина, рентгенофлуоресцентный и атомно-абсорбционный методы.

В методиках фотометрического определения [6, 9] устранение мешающего влияния различных компонентов производят отгонкой мышьяка в виде арсина. Эти методики широко распространены в практике аналитических лабораторий благодаря простоте аппаратуры, высокой селективности и чувствительности.

Арсин переводят в окрашенные соединения двумя методами: комплексообразованием с диэтилдитиокарбаматом серебра в хлороформе или пиридине либо в виде соли молибденовомышьяковой кислоты.

В методике определения мышьяка в атмосферном воздухе населённых пунктов [9] диапазон определяемых содержаний составляет 0,001–0,006 мг/м³, что не удовлетворяет действующему санитарно-гигиеническому нормативу [1]. Кроме того, определению мешают соединения фосфора. Получение окрашенного комплекса молибденовомышьяковой кислоты проводят восстановлением гидразином, от препаративного качества которого зависит воспроизводимость результатов анализа.

Для поглощения арсина из газоздушных сред используют жидкие поглотители: смеси растворов 0,05 М KMnO_4 с 0,05 М H_2SO_4 (скорость аспирирования 1,0 л/мин, диапазон определения мышьяка 0,01–0,1 мг/м³) и NaBrO с NaOH (скорость аспирирования 1,7 л/мин, диапазон определения 0,06–0,5 мг/м³) [10]. Эти методы не позволяют применять высокие скорости аспирирования и определять низкие концентрации на уровне $3 \cdot 10^{-4}$ мг/м³.

Фильтры с хемосорбентом позволяют увеличить скорость аспирирования, объём пробы и сократить время на пробоотбор.

Методики определения мышьяка в промышленных выбросах до настоящего времени отсутствовали.

Настоящая работа посвящена разработке новых способов хемосорбции летучих соединений мышьяка и их применению при спектрофотометрическом определении неорганических соединений мышьяка.

Фотометрические исследования проводили на спектрофотометре Cary 100 («Varian», США) ($\delta = \pm 0,003 A$) и UNICO 1200 («United Products & Instruments Inc.», США) ($\delta = \pm 0,016 A$). Отбор проб осуществляли с помощью аспираторов: ПУ-3Э (70 л/мин, $\delta = \pm 10\%$); ПУ-4Э (≤ 100 л/мин, $\delta = \pm 5\%$), AirCon2 (от 2 до 30 л/мин, $\delta = \pm 1\%$). Для отгонки и поглощения мышьяка в виде арсина применяли прибор на шлифах ГФ 5.184.088.

Рабочий раствор мышьяка ($1 \cdot 10^{-4}$ мг/мл) готовили двукратным разбавлением ГСО № 7344-96 мышьяка (III) (0,1 мг/мл) водой (1 мл ГСО до 100 мл, 10 мл этого раствора до 100 мл). Раствор готовили в день построения градуировочного графика.

В работе применяли $5,0 \cdot 10^{-4}$ М раствор J_2 , 15% раствор КJ, 1,6% раствор аскорбиновой кислоты, раствор 40,0 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 100 мл конц. HCl, 10% раствор H_2O_2 , раствор NH_3 (1:1), 1,2% раствор ацетата свинца, которым пропитывали вату. Вату применяли для устранения мешающего влияния сероводорода. Растворы аммиака и пероксида водорода применяли при минерализации немодифицированных хемосорбентом фильтров.

Раствор молибденовокислого аммония готовили растворением 4,7 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ в 200 мл воды, добавляли 53 мл конц. H_2SO_4 и доводили до 500 мл водой. Смешанный реактив готовили, смешивая 8 мл раствора аскорбиновой кислоты с 17 мл раствора молибденовокислого аммония. Раствор готовили в день проведения анализа. Все реактивы, используемые для анализа, были квалификации х.ч. или ч.д.а.

Для построения градуировочного графика при определении мышьяка в атмосферном воздухе в реакционный сосуд последовательно помещали 0; 1; 2; 3; 4; 6; 8; 10 мл раствора мышьяка, 50 мл воды, 5 мл конц. H_2SO_4 , 4 мл раствора КJ и 1,0 мл раствора $SnCl_2$ (для устранения мешающего влияния примесей сурьмы), раствор перемешивали и оставляли на 10 мин. В газоотводную трубку поме-

щали вату, пропитанную раствором ацетата свинца, и соединяли с отводной трубкой, которую помещали в пробирку с 3,0 мл поглотительного $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора J_2 . Затем в реакционный сосуд добавляли 5 г гранулированного цинка и проводили отгонку в течение часа. В пробирку с поглотительным раствором добавляли 0,7 мл смешанного реактива и выдерживали 5 мин. на кипящей водяной бане. После охлаждения измеряли оптическую плотность при $\lambda = 840$ нм в кювете с $l = 10$ мм по отношению к контрольному раствору, прошедшего через все стадии анализа, но без введения мышьяка.

Градуировочный график при определении мышьяка в промышленных выбросах получали аналогично последовательным анализом градуировочных растворов, содержащих 0,001–0,02 мг мышьяка.

Растворы хемосорбентов готовили смешиванием водных растворов реагентов. Фильтры АФА, молескин, вату пропитывали раствором хемосорбента и высушивали на воздухе на часовом стекле. Фильтры, пропитанные раствором $AgNO_3$, высушивали на воздухе в тёмном месте. Фильтры с боридным никелем (NiB) готовили импрегнированием фильтра раствором $NiSO_4$, а затем наносили на фильтр раствор боргидрида натрия до появления чёрного окрашивания и высушивали на воздухе.

Выбор хемосорбента и способа пробоотбора

Исследования по хемосорбции проводили на модифицированной установке для отгонки арсина, в которой между реакционным сосудом и поглотительной склянкой располагали фильтродержатель. Арсин как наиболее летучее и токсичное соединение мышьяка пропускали через фильтры для хемосорбции. Хемосорбент на основе окислителя и NaOH поглощает мышьяк с получением стабильных малолетучих соединений (арсенитов и арсенатов).

В качестве хемосорбентов для пропитки носителей нами были выбраны следующие системы:

1. 5% раствор мочевины : 30% раствор H_2O_2 (5:1);
2. 5% раствор $KBrO_3$;
3. 15% раствор $(NH_4)_2S_2O_8$;
4. 0,1 н раствор $AgNO_3$;
5. Смесь 8% раствор $CuSO_4$: 25% раствор NH_3 (7:1);
6. Смесь 0,1 н раствор J_2 : 0,1 н раствор NaOH (1:2);

Таблица 1

Хемосорбция арсина гидрофильными фильтрами с нанесёнными окислительными и восстановительными системами
(n = 3, P = 0,95)

№ опыта	Хемосорбент	Вид фильтра	Введено мышьяка, мкг	Найдено мышьяка	
				Массовая доля, мкг	Доля сорбции, %
1	Без пропитки	АФА-ВП-20 (5 шт.)	1,0	0,22 ± 0,04	22
2	5% раствор мочевины : 30% раствор H ₂ O ₂ (5:1)	АФА-ВП-20	1,0	0,2 ± 0,04	20
3	5% раствор мочевины : 30% раствор H ₂ O ₂ (5:1)	Влажный молескин 2 слоя	1,0	0,12 ± 0,02	12
4	15% раствор (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Молескин	1,0	Менее 0,1	Менее 10
5	0,1 н раствор AgNO ₃	Молескин	1,0	0,15 ± 0,03	15
6	8% раствор CuSO ₄ : 25% раствор NH ₃ (7:1)	Влажный молескин	1,0	0,8 ± 0,2	80
7	0,1 н раствор J ₂ : 0,1 н раствор NaOH (1:2)	АФА-ВП-20	1,0	0,8 ± 0,2	80
8	0,1 н раствор J ₂ : 0,1 н раствор NaOH (1:2)	Бумажный фильтр «синяя лента»	1,0	Менее 0,1	Менее 10
9	0,1 н раствор J ₂ : 0,1 н раствор NaOH (1:2)	Молескин, 2 слоя	1,0	0,75 ± 0,2	75
10	0,1 н раствор J ₂ : 0,1 н раствор NaOH (1:2)	Вата медицинская h = 4 мм и молескин, 2 слоя	1,0	0,6 ± 0,1	60
11	Щелочной раствор J ₂ : сульфат меди (1:1)	Молескин	1,0	0,8 ± 0,2	80
12	Боридный никель (NiB)	Молескин	1,0	Менее 0,1	Менее 10

7. Смесь щелочного раствора J_2 (0,1 н раствор J_2 с 0,1 н раствором NaOH) : 8% раствор $CuSO_4$ (1:1);

8. Фильтр, импрегнированный боридным никелем (NiB).

Эффективность поглощения определяли по соотношению введённого мышьяка в реакционный сосуд для отгонки арсина и найденного на фильтре мышьяка.

Согласно экспериментальным данным, представленным в таблице 1, арсин на аэрозольном фильтре АФА практически не сорбируется. Фильтры, пропитанные смесями растворов 0,05 М $KMnO_4$ с 0,05 М H_2SO_4 и NaBrO с NaOH, не подходят в качестве хемосорбента из-за малого срока хранения такого фильтра. Лучшей поглотительной способностью обладают гидрофильные фильтры из молескина, пропитанные щелочным раствором йода, со степенью поглощения 75–80%. Незначительное увлажнение фильтра повышает его поглотительную способность. Каталитическая система (NiB) и сильные окислители оказались малоэффективными.

Нами предложен комбинированный способ отбора газовойздушной мышьяксодержащих проб с помощью аэрозольного фильтра (поглощение аэрозольных частиц солей и оксидов мышьяка) и гидрофильного фильтра, обработанного хемосорбентом (поглощение гидрида мышьяка).

Условия аспирирования газовойздушной смеси подбирали таким образом, чтобы достичь максимальных скоростей пробоотбора при условии максимальной степени поглощения аэрозольных и газообразных компонентов. По ходу потока отбираемой пробы первым помещали фильтр АФА-ВП-20, вторым – фильтр из молескина, пропитанный смесью щелочного раствора J_2 (0,1 н раствор J_2 с 0,1 н раствором NaOH) и 8% раствора $CuSO_4$ (1:1) и увлажнённый водой.

На основе результатов исследований разработаны методики фотометрического определе-

ния неорганических соединений мышьяка в атмосферном воздухе и промышленных выбросах.

Исходя из значений ПДК мышьяка в атмосферном воздухе ($3 \cdot 10^{-4}$ мг/м³) и из предварительных исследований содержания мышьяка в атмосферном воздухе, выбран диапазон определяемых содержаний от $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ мг/м³.

Отбор проб проводят аспирированием воздуха в объёме 2000 л со скоростью ~70 л/мин в течение 30 мин с помощью аспиратора ПУ-3Э.

Пробоподготовку фильтров проводят экстракцией в течение 10 мин в 20 мл воды, подогретой до 40–45 °С. Экстракт переливают в реакционный сосуд для отгонки арсина. Смывы с фильтра присоединяют к основному экстракту и проводят отгонку арсина.

Градуировочный график линейен в диапазоне определяемых содержаний мышьяка от $0,5 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-4}$ мг/м³ ($y = 0,121 \cdot C$).

Правильность результатов по разработанной методике проверена с помощью государственного стандартного образца по методу «введено – найдено». Известное количество мышьяка наносили на фильтры, высушивали на воздухе и определяли содержание мышьяка. Введённые количества и полученные результаты с расчётом стандартного отклонения приведены в таблице 2.

Методика была апробирована на реальных пробах атмосферного воздуха.

Исходя из значений нормативов ПДВ неорганических соединений мышьяка в промышленных выбросах предприятий, а также ПДК для рабочей зоны (максимальная ПДК_{ра} 0,04 мг/м³ и среднесменная ПДК_{ср.з.} 0,01 мг/м³) [2], выбран диапазон определяемых содержаний мышьяка в промышленных выбросах от $5,0 \cdot 10^{-4}$ до 5,0 мг/м³.

Пробоотбор проводят аспиратором ПУ-4Э на фильтр АФА-ВП-20 и на фильтр с хемосорбентом из ткани «молескин» по схеме, приведённой в таблице 3.

Таблица 2

Оценка достоверности определения содержания мышьяка в атмосферном воздухе и промышленных выбросах (n = 5, P = 0,95)

Атмосферный воздух			Промышленные выбросы		
Введено, мкг	Найдено, мкг	S_r	Введено, мкг	Найдено, мкг	S_r
0,1	0,099 ± 0,02	0,26	1,0	1,07 ± 0,21	0,05
0,2	0,19 ± 0,04	0,14	2,0	1,94 ± 0,39	0,03
0,4	0,40 ± 0,08	0,07	4,0	4,02 ± 0,80	0,01
0,6	0,59 ± 0,12	0,05	6,0	5,97 ± 1,20	0,01
0,8	0,81 ± 0,16	0,04	8,0	8,03 ± 1,61	0,007
1,0	0,99 ± 0,20	0,03	10,0	10,01 ± 2,00	0,005

Таблица 3

Режим пробоотбора неорганических соединений мышьяка на фильтры АФА-10 и АФА-20

Диапазон концентраций, мг/м ³	Тип aspirатора	Скорость отбора, л/мин	Время отбора, мин	Объём пробы, л
От 0,0005 до 0,005	ПУ-3Э	70	30	2100
	ПУ-4Э	20	105	
От 0,005 до 0,2	ПУ-3Э	70	15	1000
	ПУ-4Э	20	50	
От 0,2 до 1,0	ПУ-4Э	20	15	300
От 1,0 до 5,0	ПУ-4Э	10	10	100

Фильтры обрабатывали по алгоритму, описанному в методике определения мышьяка в атмосферном воздухе.

Правильность результатов анализа проверена с помощью государственного стандартного образца по методу «введено – найдено». Известное количество наносили на фильтры, высушивали на воздухе и определяли содержание мышьяка. Введённые количества и полученные результаты с расчётом стандартного отклонения приведены в таблице 2. Градуировочный график линеен в диапазоне определяемых содержаний мышьяка от $5,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \text{ мг/м}^3$ ($y = 0,029 \cdot C$).

Таким образом, разработаны эффективные методики хемосорбционного фотометрического определения соединений мышьяка в атмосферном воздухе и промышленных выбросах для целей экологического контроля и мониторинга.

Литература

1. ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест.

2. ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

3. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2004. 363 с.

4. Бекер С., Дерре Р., Штельт Е. // Рос. хим. ж. 1993. Т. 37. № 3. С. 29–33.

5. Фёдоров В.А. // Рос. хим. ж. 1993. Т. 37. № 3. С. 46–57.

7. Немодрук А.А. Аналитическая химия мышьяка. М.: Наука, 1976. 222 с.

8. Кулагина Н.В., Тихомирова Т.И., Сорокина Н.М., Фадеева В.И., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1994. Т. 35. № 2.

9. Турусова Е.В., Королёва Л.В., Додин Е.И., Будников Г.К. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 8. С. 17–19.

10. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. М.: Госкомгидромет СССР, 1991. 145 с.

11. Муравьёва С.И., Казнина Н.И., Прохорова Е.К. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1988. 320 с.

12. Перегуд Е.А. Санитарно-химический контроль воздушной среды. Л.: Химия, 1978. 336 с.