

УДК 545.544.543.272.4.5

ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ХЛОР- И СЕРУСОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Е.А. Сырбу, И.А. Ревельский, Б.И. Зирко, Е.Н. Капинус, И.Н. Глазков, В.Г. Караваева,
Ю.С. Яшин, И.П. Ефимов, Ю.А. Золотов, Г.А. Золотова

(кафедра аналитической химии)

Предложен способ определения общего содержания неорганических и органических хлор- и серусодержащих примесей в различных газах на уровне около 10^{-8} %, основанный на поглощении из газового потока примесей (или продуктов их конверсии) и их последующем ионохроматографическом определении. Разработаны условия, обеспечивающие возможность прямого определения в воде анионов Cl^- и SO_4^{2-} на уровне $5 \cdot 10^{-8}$ и $8 \cdot 10^{-8}$ % соответственно при использовании ионной хроматографии с электрохимическим микромембранным подавлением фона элюента.

Защита окружающей среды от загрязнения – одна из наиболее важных проблем современности. В настоящее время в биосфере находится множество различных химических соединений, и число их постоянно растет. Особую тревогу вызывает загрязнение атмосферы. Анализ воздуха является одной из наиболее трудных задач аналитической химии. Концентрации попадающих в атмосферу загрязняющих веществ находятся на уровне следов [1].

Для определения некоторых неорганических примесей в воздухе в ряде случаев используют метод ионной хроматографии (ИХ) в сочетании с предварительным концентрированием при использовании твердых сорбентов и последующим элюированием примесей в ионохроматографическую колонку. Этот метод дает возможность реализации быстрого и автоматического способа определения различных анионов, а специфичность определения обеспечивается высокой эффективностью используемых хроматографических колонок и селективным детектированием примесей после их разделения. Были разработаны методы пробоотбора токсичных веществ из воздуха на твердые сорбенты с последующим определением компонентов методом ИХ [1].

Для элементного анализа индивидуальных органических соединений применяют комбинацию различных способов разложения веществ с ионохроматографическим анализом поглотительного раствора [2].

Точность ионохроматографического определения элементного состава индивидуальных органических соединений составляет 0.3 – 0.5 абс.% [2]. ИХ имеет явное преимущество при анализе многоэлементных

органических соединений, давая возможность быстрого определения нескольких элементов в одной пробе. При этом оказывается возможным одновременное определение элементов, нередко мешающих друг другу в классических методах (хлор и бром, сера и фосфор). К преимуществам метода ИХ относятся также экспрессность и высокая чувствительность [2].

Метод ионной хроматографии существенно дополняет хроматографические методы анализа токсичных примесей в воздухе особенно в случае неустойчивых и реакционноспособных неорганических соединений. Этот метод применяли для определения в воздухе SO_2 [3, 4], продуктов сжигания полимеров [3], продуктов горения полимерных материалов, применяемых в авиации [4]. Газовый поток пропускали через раствор поглотителя, в качестве которого использовали деионизованную воду (редко), водный раствор перекиси водорода (с добавкой HCl), элюент (либо водный раствор карбоната натрия, либо гидроксид калия различной концентрации). Скорость газового потока составляла 150 мл/мин и более. Объем газовой пробы составлял десятки и сотни литров. Минимально определяемая концентрация в зависимости от объема пробы и определяемого аниона составляла 10^{-4} – 10^{-6} об. % [4].

Определения суммарного содержания галоид- и серусодержащих органических соединений на следовом уровне в воздухе, а также в чистых газах, таких как гелий, азот, кислород и др., не проводили. Остается актуальной задача снижения предела обнаружения неорганических и органических примесей в воздухе, а также упрощения пробоподготовки, сокраще-

ния времени анализа и определения всех нормируемых и ненормируемых галоген- и серусодержащих примесей. Кроме того, для различных областей науки и техники очень важен вопрос определения этих примесей в чистых газах.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности определения суммарного содержания галоген- и серусодержащих неорганических и органических примесей в воздухе и других газах на следовом уровне.

Экспериментальная часть

Работу проводили на установке, состоящей из высокотемпературной печи, проточного кварцевого реактора со съёмным приемником на выходе из него и ионного хроматографа, работающего в *off-line*-режиме. Хроматограф состоял из насоса высокого давления, защитной предколонки длиной 5 см, разделительной колонки типа "AS-4A" длиной 4x250 мм (*Dionex*), электрохимической микромембранной системы подавления (*Dionex*), а также кондуктометрического детектора и самописца.

Растворы кислот готовили из фиксаля путем доведения объема деионизованной водой в мерной колбе до 1 л с последующим разбавлением в 100 и более раз.

Для приготовления элюента использовали Na_2CO_3 "ос.ч." и NaHCO_3 "для анализа" (*Merk*). Для приготовления стандартных растворов анионов использовали сухие соли: KCl "х.ч." и K_2SO_4 "ч.д.а."

В работе также использовали технический O_2 , безкислородный N_2 , He и кислород из баллонов, очищенный с помощью молекулярных сит. Примеси, присутствующие в потоке кислорода или другого газа, поглощали в абсорбере, заполненном деионизованной водой. Для проведения эксперимента использовали элюент состава 1.5 мМ Na_2CO_3 /1.5 мМ NaHCO_3 , который готовили следующим образом. Навески Na_2CO_3 и NaHCO_3 (0.1590 и 0.1260 г соответственно) взвешивали с точностью до 0.5г, затем помещали в мерную колбу емкостью 1 л и доводили до метки деионизованной водой. Анализируемые водные растворы вводили с помощью крана-дозатора (объем пробы доходил до 400 мкл) в ионный хроматограф.

Результаты и обсуждение

Для решения поставленной задачи необходимо было определить предел обнаружения анионов Cl^- и SO_4^{2-} при их прямом определении в воде и при использовании новой электрохимической системы подавления фона элюента. Для этого был приготовлен ряд стандартных растворов, содержащих смесь KCl и

K_2SO_4 в диапазоне концентраций 10^{-6} – 10^{-10} г/мл. В результате проведенных экспериментов получили следующие данные: предел прямого обнаружения для Cl^- составил $5 \cdot 10^{-10}$, а для SO_4^{2-} – $5 \cdot 10^{-9}$ г/мл.

Необходимо отметить, что эти значения являются, в отличие от литературных данных, экспериментальными, а не расчетными. Приведенные в литературе данные получены при условии, когда количество анализируемых веществ многократно превышает предел обнаружения и при использовании концентрационной колонки.

Для определения неорганических и органических хлор- и серусодержащих примесей в различных газах было необходимо изучить поглощение из потока кислорода и других газов хлористого водорода и оксидов серы, присутствующих в них, либо образующихся при высокотемпературной конверсии соответствующих органических соединений.

В связи с этим провели исследования по выбору раствора для поглощения продуктов конверсии на выходе из реактора. При использовании элюента в качестве поглощающего раствора на хроматограмме регистрировали карбонатный пик, мешающий определению хлорид-иона.

При использовании в качестве поглощающего раствора деионизованной воды на хроматограмме присутствовал отрицательный водный пик, который также мешал определению, но в меньшей степени. Применение воды в качестве поглотителя позволило проводить не только прямое определение анионов в растворе, но и (при необходимости) анализ этого раствора с использованием концентрационной предколонки.

Для определения неорганических примесей в газах последние пропускали при комнатной температуре через реактор и ловушку (абсорбер) с деионизованной водой. В случае кислорода объем поглощающего раствора составлял 1 мл, скорость потока кислорода – 50 мл/мин, время пробоотбора – от 20 мин до 1 ч. Отсоединив ловушку от реактора, раствор отбирали шприцем и вводили в кран-дозатор. Содержание примесей рассчитывали, используя высоты пиков, с учетом объема абсорбирующего раствора в ловушке и объема введенной пробы. Расчет проводили относительно высот пиков, полученных при вводе такой же по объему пробы стандартного раствора KCl и K_2SO_4 . Проводили по три параллельных определения.

Суммарное содержание органических и неорганических примесей в кислороде определяли при пропускании его через реактор при 900°. Определение неорганических примесей в воздухе, азоте и гелии проводили так же, как и в случае кислорода. Определение суммарного содержания органических и неорганических

Определение общего содержания неорганических и органических примесей в различных газах

Газ	Содержание неорганических примесей, %		Содержание органических примесей, %	
	Cl	S	Cl	S
O ₂ (технический)	$6 \cdot 10^{-9}^*$	–	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-6}$
O ₂ (очищенный)	–	–	$2 \cdot 10^{-7}$	110^{-6}
N ₂	$5 \cdot 10^{-7}$	–	$1 \cdot 10^{-6}$	$< 10^{-6}$
He	–	–	$5 \cdot 10^{-6}$	$< 10^{-6}$
Воздух	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$0.8 \cdot 10^{-6}$

Примечания. 1) Относительное стандартное отклонение, вычисленное из трех параллельных опытов, не превышает 10% ;

2) прочерк в таблице указывает на то, что примесь не обнаружена (предел обнаружения составил $2 \cdot 10^{-8}$ и $5 \cdot 10^{-8}$ % для хлора и серы соответственно;

3) время отбора пробы в случае * составляло 1 ч, во всех остальных случаях время отбора пробы составляло 20 мин.

ких примесей в этих газах проводили, пропуская через реактор при 900° смесь каждого из этих газов с кислородом в соотношении 1:1. Скорость потока составляла около 50 мл/мин, объем абсорбирующего раствора – 1 мл. Окружающий воздух в реактор подавали с помощью насоса.

Данные по определению общего содержания неорганических и органических хлор- и серосодержащих примесей (в пересчете на хлор и серу соответственно) приведены в таблице.

Таким образом, в результате проведенного исследования впервые разработан способ, обеспечивающий возможность быстрого определения в воздухе суммарного содержания всех нормируемых и ненормируемых хлор- и серосодержащих органических соединений на уровне ниже ПДК подавляющего большинства (более 98%) всех нормируемых соединений [5].

Определение суммарного содержания хлор- и серосодержащих органических и неорганических соединений в воздухе обеспечивает, в отличие от общепринятой методологии, сжатую информацию о всех присутствующих в воздухе соответствующих опасных примесях, (нормируемых и ненормируемых), позволя-

ющую организовать действенный и достоверный контроль за источниками загрязнения воздушной среды и принятия необходимых мер по ее защите.

Возможность определения суммарного содержания рассматриваемых веществ в других газах имеет важное практическое значение для характеристики их качества, а в случае медицинского кислорода - и его безопасности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Другов Ю.С., Беликов А.Б., Дьякова Г.А. и др. Методы анализа загрязнений воздуха. М., 1984. С. 384.
2. Буяновская А.Г., Терентьева Е.А. //ЖАХ. 1993. 48. №9. С. 1414.
3. Sawicki E., Mulik J.D., Wittgenstein E. Ion chromatographic analysis of environmental pollutants. V. 2. N.Y., 1979. P. 210.
4. Mulik J.D., Sawicki E. Ion chromatographic analysis of environmental pollutants. V. 2. N.Y., 1979. P. 435.
5. Золотов Ю.А., Нейман Е.Я., Ревельский И.А. и др. //Рос. хим. ж. 1993. 37. № 4. С. 20.

Поступила в редакцию 19. 09. 96