Известия Челябинского научного центра, вып. 4, 2000 г.

ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ И БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

УДК 502.7.543.5

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

С.П. Клочковский, Э.В. Дюльдина
e–mail: tmp@mgma.mgn.ru

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,
г. Магнитогорск, Россия

Статья поступила 21 ноября 2000 г.

Санитарно–химический контроль состояния воздуха, воды, почвы и т. д. относится к сложным разделам аналитической химии, так как определяемые концентрации часто находятся на уровне $10^{-4} - 10^{-6}$ %, а зачастую и ниже. Кроме того, анализируемые системы относятся, как правило, к сложным по составу многокомпонентным системам. Поэтому важно выбрать такие методы анализа, которые могли бы обеспечить достаточную точность и своевременность получения результатов. Нередко немаловажное значение имеет простота методики, возможность ее использования в рядовых лабораториях на доступном оборудовании.

Наиболее часто для этих целей применяют физико–химические методы анализа: фотометрические, спектрофотометрические, хроматографические и др. Связь между измеряемой величиной свойства *P* и концентраций анализируемой величины *C* может быть выражена простым уравнением:

$$\tilde{N} = \varepsilon \cdot C, \qquad (1)$$

где ε — коэффициент пропорциональности.

Чувствительность используемого метода определяется возможностью измерения минимальной величины *P* и коэффициентом ε. Первая (*P*) определяется особенностями измерительного устройства, регистрирующего посылаемый сигнал. Коэффициент ε зависит от свойств объекта, который генерирует соответствующий сигнал. Так, в фотометрическом методе ε определяется, в первую очередь, молярным коэффициентом погашения окрашенного вещества.

В кинетических (каталитических) методах анализа величина ε особенно велика. Эти методы [1—3] основаны на измерении скорости реакции и использовании этой величины для определения концентрации вещества. Определяемое вещество, как правило, является катализатором специально подобранно так называемой индикаторной реакции. Одна частица катализатора (ион, молекула) вызывает появление огромного числа частиц — продуктов реакции, содержание которых и определяют или устанавливают различными способами. Этим и объясняется исключительно высокая чувствительность указанных методов, которые обычно превосходят на несколько порядков чувствительность традиционно используемых методик.

Для определения скорости реакции (величина *P*) обычно измеряют оптическую плотность раствора, силу тока, электропроводность, величину pH и т. д., т. е. такие величины, которые не требуют использования специального оборудования, и их измерения предельно просты. Средняя ошибка определения в кинетических методах, составляет 10—20 %. Это вполне допустимо, если учесть, что эти методы позволяют определять миллиардные доли грамма в пробе.

Ниже в качестве примера кратко описаны разработанные авторами кинетические методы определения ртути, формальдегида, оксида и диоксида углерода.

Методики основаны на трех главных типах реакций, используемых в кинетических методах анализа: окислительно–восстановительных, молекулярных (без изменения степени окисления) и реакциях замещения в комплексных соединениях.

Определение ртути. Найдено, что в кислой среде реакцию восстановления молибдофосфорной кислоты (МФК) гипофосфоритом натрия до молибдофосфорной сини (МФС) в присутствии бромид–ионов ускоряют соединения ртути

$$H_3[P(Mo_3O_{10})_4] + NaH_2PO_2 \rightarrow \text{МФС} + NaH_2PO_3 . \quad (2)$$

Каталитическая активность ртути резко возрастает в присутствии коллоидного золота.

При определении ртути в воздухе анализируемая проба, в которой находится не менее 0,01 *мкг* вещества, пропускается через поглотительный раствор, содержащий 0,2 % перманганата калия, 2 % серной кислоты и 0,0015 % золотохлористоводородной кислоты. Полученную смесь термостатируют при 75 °С, а затем вводят последовательно растворы МФК и гипофосфита. Через 15 *мин* смесь резко охлаждают, смешивая ее с двойным объемом холодной воды, и колориметрируют. Средняя ошибка определения около 15 %, время определения 25—30 *мин* (без времени отбора пробы). Мешают медь и висмут, содержание которых не должно превышать 10 *мкг* в пробе. По сравнению с классическим методом, основанном на образовании красного комплекса $Cu_2[HgI_4]$, кинетический метод более чувствительный примерно на порядок.

Определения формальдегида. В умеренно кислой среде ($pH \approx 1$) барбитуровая и диазотированная сульфаниловая кислота медленно реагирует с образованием красителя желтого цвета. Уже при комнатной температуре формальдегид является очень активным катализатором в этой реакции, его действие прямо пропорционально содержанию вещества в растворе. При определении формальдегида пробой воздуха (или ионного газа, например, выхлопа ДВС) заполняют вакуумированную бутыль, содержащую 10—15 *мл* воды. После поглощения формальдегида на анализ отбирают часть раствора из бутыли; к нему добавляют растворы диазотированной сульфаниловой и барбитуровой кислот, которые готовят заранее. Через 15 *мин* к полученной смеси приливают 2 *мл* серной кислоты, что останавливает реакцию, и смесь фотометрируют. Чувствительность метода 0,02 *мкг*, средняя ошибка 12 %, время определения 20—25 *мин*. Определению не мешают другие альдегиды в количествах, в 10 и более раз превышающих содержание формальдегида, а так же оксиды азота, ацетон, спирты, кислоты. По сравнению с хромотроповым методом определения формальдегида приведенный в 25 раз более чувствителен.

Определение оксидов углерода и карбонатов. Карбонат–ион в среде ацетатного буфера ускоряет реакцию иона хрома (III) с комплексом — III. Образующийся продукт (комплексонат хрома (III)) интенсивно окрашен в синий цвет. При анализе раствора на содержания в нем карбонат–ионов, к определенному объему приливают ацетатный буфер, раствор соли хрома (III) и комплексона — III. Через 15 *мин* к смеси добавляют 2 *мл* 70 % уксусной кислоты, что останавливает реакцию. Смесь колориметрируют, используя зеленый светофильтр. При анализе воздуха на оксид углерода, его предварительно окисляют в диоксид, как и в общепринятом методе, а затем поглощают щелочью. Далее поступают как описано выше. Метод позволяет определить от 3 *мкг* вещества в пересчете на диоксид углерода с точностью около15 %. Время определения 30 *мин*. Методика проста и по чувствительности в 5 раз превосходит объемный метод определения диоксида. Мешает диоксид серы и соли сернистой кислоты, но они легко окисляются до сульфат–иона, который каталитически неактивен. Вместе с тем существуют ряд причин, которые ограничивают широкое внедрение этих методов в практику определения низких концентраций. Главной причиной, по нашему мнению, является то, что скорость каталитической реакции определяется многими факторами. Так, на нее сильно влияет температура. Этот фактор обычно исключают за счет термостатирования реакционной смеси. Сложнее учесть влияние веществ, которые, как и определяемый компонент, каталитически активны в индикаторной реакции. Мешающее влияние таких веществ устраняют, переводя их в каталитически недеятельное состояние, например, за счет окисления, комплексообразования, осаждения и др. Еще труднее учесть влияние веществ, которые изменяют активность катализатора в ту или иную сторону, но сами ее не проявляют. Иногда это обстоятельство может повысить чувствительность определения. Так, выше показано, что золото резко увеличивает активность ртути в реакции (2), а само почти не обладает каталитической активностью. Практическое использование

той или иной методики возможно только после всестороннего изучения кинетики каталитической и некаталитической реакции. Это позволит учесть возможно больше факторов, влияющих на результаты определения. Все это требует очень большой работы, но несомненные достоинства кинетических методов анализа делают их весьма перспективными, особенно при определении сверхнизких содержаний токсических веществ в объектах окружающей среды.

Заключение

Показано, что кинетические методы анализа, благодаря сочетанию высокой чувствительности и простоты проведения могут найти широкое применение для контроля состояния окружающей среды. Приводятся конкретные методики определения ртути, формальдегида и оксидов углерода в природных объектах, которые не требуют специального оборудования и вполне доступны для аналитика средней квалификации.

Список литературы

1. Яцимирский К.В. Кинетические методы анализа. 2–е изд., доп. — М.: Химия, 1967. —199 с.
2. Перегуб Е.А., Гергит Е.В. Химический анализ воздуха промышленных предприятий. — М.: Химия, 1970. — 440 с.
3. Клочковский С.П., Клочковская Г.Д. // Аналитическая химия. — 1977. — № 32 — С. 1736—1738.