

УДК 543.4

## Сорбционно–фотометрическое определение сероуглерода в воздухе рабочей зоны

С.А. Сагалаков\*, С.В. Качин

Сибирский федеральный университет  
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79<sup>1</sup>

Received 4.06.2010, received in revised form 11.06.2010, accepted 18.06.2010

*Предложено использовать сорбционно-фотометрический метод для определения сероуглерода в воздухе рабочей зоны. Выбрана аналитическая система, образующая ярко окрашенный диэтанолдитиокарбаминат меди (II), и матрица (целлюлоза-фильтр), определены оптимальные условия анализа.*

*Ключевые слова: сероуглерод, сорбция, фотометрия, газовый анализ, воздух рабочей зоны.*

Сероуглерод считается одним из главных загрязнителей воздуха рабочей зоны нефтеперерабатывающих или производящих искусственное волокно, сахар, кокс предприятий. Соединение относится ко 2 классу опасности. ПДК (CS<sub>2</sub>) в воздухе рабочей зоны составляет 1 мг/м<sup>3</sup> [1].

В настоящее время наиболее популярным методом анализа воздуха является, несомненно, газовая хроматография [2]. Основное достоинство метода – способность разделять сложные, многокомпонентные смеси химических веществ, состоящие из 100 -300 и более индивидуальных соединений. Тем не менее, следует упомянуть, по крайней мере, о двух весьма неприятных возможных побочных процессах: взаимодействии сорбированных примесей между собой и их деструкции при термодесорбции. В результате происходит неконтролируемое изменение состава пробы и искажение результатов анализа.

В соответствии с требованиями к анализу воздуха рабочей зоны методики должны обеспечивать определение веществ в анализируемом воздухе на уровне 0,5 ПДК и выше в присутствии сопутствующих примесей с суммарной погрешностью, не превышающей  $\pm 25\%$  [3].

Для определения сероуглерода в воздухе рабочей зоны рекомендован фотометрический метод с предварительным абсорбционным концентрированием компонента в жидкую фазу [1], что весьма удлиняет время анализа и приводит к дополнительному расходу реагентов и погрешностям.

Перспективно для этой цели использование молекулярных сорбционно–спектроскопических методов, сочетающих хемосорбционное концентрирование определяемого компонента и измерение оптических характеристик продукта реакции на поверхности твердотельного чувствительного эле-

\* Corresponding author E-mail address: sagalakov@krasu.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

мента (ТЧЭ) [4 – 6]. Формирование аналитического сигнала в данном случае связано с реакциями между определяемым компонентом и органическим реагентом в фазе ТЧЭ. Операция концентрирования позволяет добиться требуемой чувствительности, а использование ТЧЭ часто сводит к минимуму пробоподготовку.

Концентрирование с одновременным химическим преобразованием является динамическим процессом, зависящим от скоростей химической реакции и сорбции вещества из газовой фазы. Для аналитической химической реакции на сорбенте существуют взаимосвязанные сорбционные характеристики, обеспечивающие необходимые уровни предела обнаружения, точности, границ диапазона определяемых содержаний, и термодинамические параметры, характеризующие методологическое единство концентрирования, химического преобразования и последующего спектроскопического определения [7].

Целью настоящей работы стала разработка рецептуры ТЧЭ –  $CS_2$  для сорбционно-фотометрического определения сероуглерода в воздухе рабочей зоны. Как известно [4], разработка рецептур ТЧЭ предполагает реализацию следующих стадий: выбор сорбента, аналитической реакции, способов иммобилизации реагента в фазу сорбента, а также изучение влияния различных факторов на формирование аналитического сигнала.

### Экспериментальная часть

В работе использовали весы аналитические АДВ-200М, иономер ЭВ 74 с платиновым и хлоридсеребряным электродами. Оптическую плотность растворов и спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Спекол 1300. Значения коэффициентов диффузного отражения ТЧЭ снимали на колори-

метре «Спектротон» (производство Чирчикского ОКБА НПО «Химвавтоматика»).

Дозирование сероуглерода осуществляли с помощью универсальной образцовой установки УПУ (производства НПО «Химвавтоматика», г. Москва). Загазовку ТЧЭ производили с помощью устройства газоподготовки ПС1 – 100 (производство Чирчикского ОКБА НПО «Химвавтоматика»).

Использовали следующие реактивы: диэтиламин (ч.), меди ацетат (х.ч.), спирт этиловый (ректификат), диэтанолламин (ч.), моноэтанолламин (ч.), нитрат серебра (х.ч.). В качестве дозируемого соединения брали сероуглерод (ПО «Сибволокно», г. Зеленогорск), предварительно очищенный перегонкой [8].

На выходе установки дозирования УПУ для ее градуировки отбирали пробы газовой смеси в поглотительные сосуды Петри, заполненные 10 мл 1,5 об. % спиртового раствора диэтиламина. Содержание сероуглерода в поглотительном растворе определяли фотометрическим методом по окраске диэтилдитиокарбамата меди (II) [8].

Ход определения. К аликвоте поглотительного раствора (...мл) добавляли 0,5 мл 0,05 %-го спиртового раствора ацетата меди и доводили до 5 мл спиртовым раствором диэтиламина. Через 10 – 15 мин. измеряли оптическую плотность при длине волны 440 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно «холостого» раствора. Содержание сероуглерода находили по градуировочному графику с уравнением  $A = 0,011m + 0,096$ , где  $m$  – масса сероуглерода, мкг/5 мл.

Концентрацию сероуглерода в газовом потоке вычисляли по формуле

$$C = \frac{m \cdot V}{V_a \cdot V_n},$$

где  $m$  – масса сероуглерода мкг/5 мл;  $V$  – общий объем поглотительного раствора, мл;  $V_a$  – объем аликвоты, мл;  $V_n$  – объем воздуха,

Таблица 1. Концентрация CS<sub>2</sub> на выходе УПУ (T=293 К, t=600 с, V=4 л)

Шифр пневмосопротивления щита ЩРД-2 УПУ	Объем газа носителя, л	Концентрация сероуглерода в потоке, мг/м <sup>3</sup>		
		Диаметр капилляра диффузионного дозатора, см		
		0,2	0,3	0,4
2 (А)	0,15	0,5	1,6	12,0
3 (Д)	0,43	1,8	4,3	13,9
4 (Ж)	0,70	4,5	6,2	22,0
5 (И)	1,00	6,1	9,2	31,6
6 (К)	1,22	5,5	9,7	50,0

отобранного для анализа, приведен к нормальным условиям (T = 293 К), л.

$$V_n = \frac{293 \cdot V_T \cdot P}{101,3 \cdot T}$$

где V<sub>T</sub> – объем воздуха отобранного на анализ при температуре T в месте пробоотбора, л; P – атмосферное давление в месте пробоотбора, кПа; T – температура воздуха в месте пробоотбора, К.

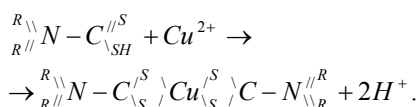
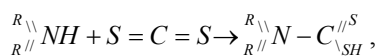
В табл. 1 приведены результаты градуировки УПУ по сероуглероду в диффузионном режиме дозирования.

### Результаты и их обсуждение

**Выбор сорбента.** При выборе сорбента руководствовались следующими основными критериями [9]: отсутствие собственной окраски, высокие значения коэффициентов распределения в системе раствор – сорбент, а также сходство спектральных и термодинамических характеристик реагента в растворе и на поверхности сорбента. По итогам проведенных ранее экспериментов [10] и в связи с использованием режима продува газового потока через поры сорбента применяли целлюлозу (фильтр типа «красная лента»).

**Выбор аналитической реакции.** В результате исследований (характеристики сорбентов, спектральные и термодинамические свойства реагентов в системе раствор – сорбент) [11] выбрана реакция взаимодействия

сероуглерода со вторичными аминами с образованием дитиокарбаминных кислот и их последующим переводом в соответствующий дитиокарбамат меди (II) [12]:



С учетом требования низкой летучести реагента для газового анализа и хорошего удерживания на сорбенте в качестве вторичного амина предложено использовать диэтиламин (тогда R: –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–OH).

На рис. 1 представлены спектры поглощения растворов ацетата меди, а также смеси ацетата меди с диэтиламином и сероуглеродом, которые свидетельствуют об образовании комплекса – диэтилодитиокарбамата меди (II) с максимумом поглощения 440 – 450 нм.

**Иммобилизации реагента в фазу сорбента.** Фильтры перфорировали пробоем диаметром 10 мм, и полученные таблетки (10 шт.) выдерживали в 10 мл этанольного реактивного раствора, содержащего диэтиламин и ацетат меди (1,5 и 0,1 % соответственно) в течение 30 мин. Затем таблетки извлекали и высушивали в течение суток при комнатной температуре.

**Изучение влияния различных факторов на формирование аналитического**

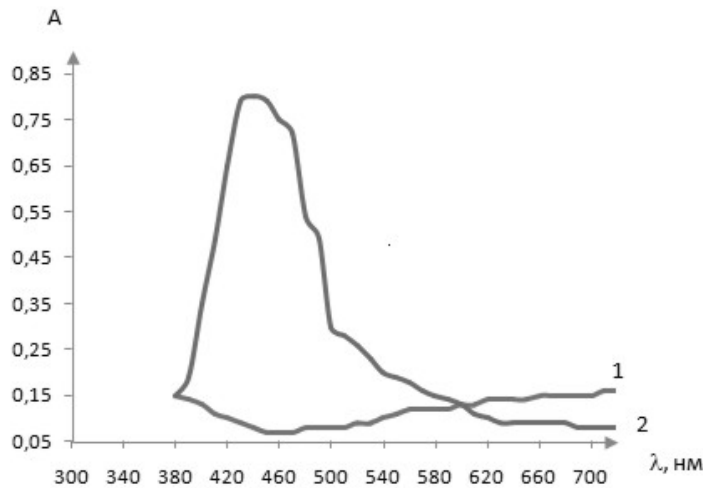


Рис. 1. Спектры поглощения спиртовых растворов: 1 – ацетата меди, 1,5 %; 2 – диэтанолдитиокарбамат меди (II), 0,1 %

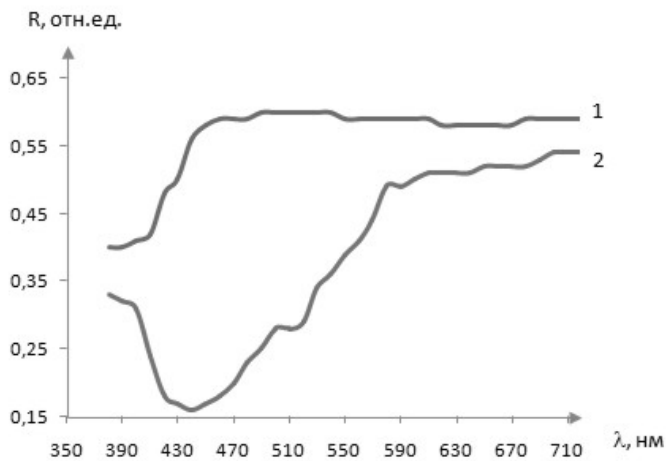


Рис. 2. Спектры диффузного отражения ТЧЭ –  $CS_2$  до (1) и после (2) взаимодействия с сероуглеродом в газовой фазе. Фотоколориметр «Спектротон»

**сигнала.** Установлена оптимальная скорость пробоотбора, которая составила 40 л/ч.

На рис. 2 приведены спектры диффузного отражения ТЧЭ –  $CS_2$  до и после взаимодействия с сероуглеродом в газовой фазе. Как видно из рис. 2, максимальная разность между значениями соответствующих коэффициентов диффузного отражения наблюдается при длине волны 440 нм.

По кривым зависимости коэффициента диффузного отражения ТЧЭ –  $CS_2$  от времени

пробоотбора при различных концентрациях сероуглерода (рис. 3) оценили оптимальное время контакта сорбента с анализируемым газовым потоком, которое составило 10 мин.

В определенных нами оптимальных условиях построили градуировочную зависимость в координатах «коэффициент диффузного отражения сорбента от концентрации сероуглерода» (рис. 4).

Эта зависимость нелинейная, поэтому аппроксимацию не проводили. Рассчитали

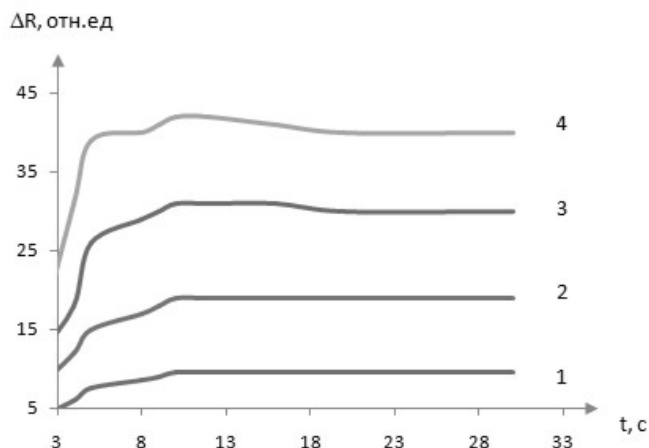


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузного отражения ТЧЭ –  $CS_2$  от времени пробоотбора при различной концентрации сероуглерода: 1 – 1 мг/м<sup>3</sup>; 2 – 5 мг/м<sup>3</sup>; 3 – 10 мг/м<sup>3</sup>; 4 – 25 мг/м<sup>3</sup>.  $\lambda = 440$  нм

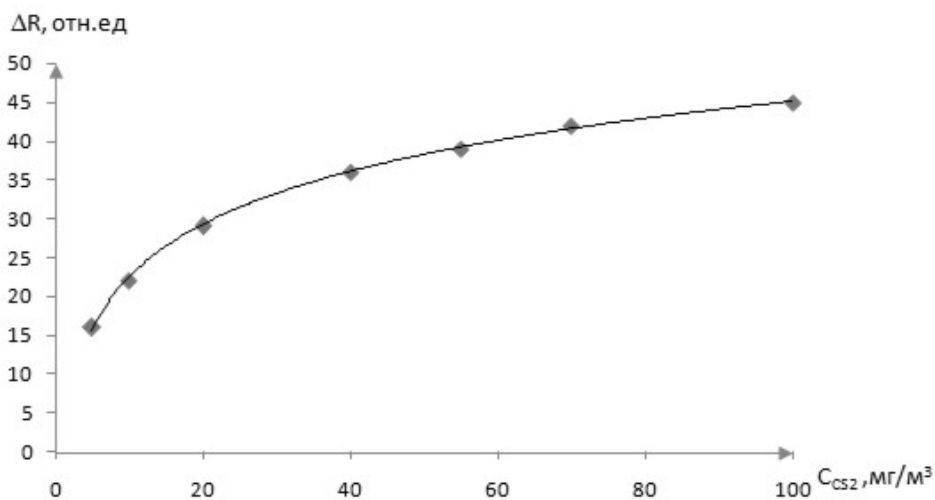


Рис. 4. Градуировочная зависимость коэффициента диффузного отражения ТЧЭ –  $CS_2$  от концентрации сероуглерода в газовой фазе.  $\lambda = 440$  нм

значения функции Кубелки – Мунка ( $F(R)$ ) для различных значений концентрации сероуглерода, методом наименьших квадратов получили уравнение зависимости  $F(R) = 0.074C$  ( $r = 0,99$ ) и построили градуировочный график (рис. 5).

Диапазон определяемых содержаний сероуглерода равен 0,5 – 50,0 мг/м<sup>3</sup>. Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, составил 0,5 мг/м. Определению сероуглерода, как и в фотометрии, мешает сероводород

и другие кислые газы. Их мешающее влияние устраняется использованием поглотителя с водным щелочным раствором на стадии пробоотбора.

Оценку правильности результатов количественного определения сероуглерода проводили методом “введено-найдено” и сравнением с результатами анализа потенциометрического титрования с нитратом серебра (табл. 2). Полученные результаты анализа можно считать правильными и со-

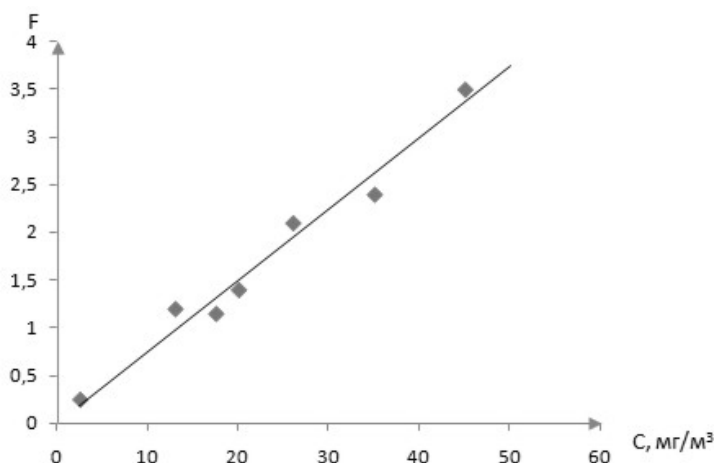


Рис. 5. Градуировочный график для определения концентрации сероуглерода в газовой фазе с помощью функции Кубелки – Мунка.  $r = 0,99$ .  $\lambda = 440$  нм

Таблица 2. Оценка правильности определения сероуглерода в газовой фазе ( $n=3$ ,  $p=0,95$ )

Введено $C$ , мкг/мл	Метод			
	Сорбционно – фотометрический		Потенциометрическое титрование	
	Найдено $C$ , мкг/мл	$S_r$	Найдено $C$ , мкг/мл	$S_r$
0,5	0,4±0,1	0,20	0,5±0,1	0,02
5,5	5 ±1	0,20	5,3±0,5	0,01
12,0	13±2	0,15	11,5±0,7	0,06
22,0	20±2	0,10	21,0±1,0	0,05
50,0	48,0±3	0,06	51,0±1,0	0,02

поставимыми с результатами титриметрического определения. Относительная ошибка определения не превышает 20 %. Применение сорбционно-фотометрического метода

для определения сероуглерода в воздухе рабочей зоны позволяет уменьшить время анализа до 15 мин и исключить операции «мокрой химии».

### Список литературы

1. Муравьева С.И., Буковский М.И., Прохорова Е.К., Бабина М.Д., Колесник М.И. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Справ. изд. М.: Химия, 1991. 368 с.
2. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха: Практическое руководство. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 528 с.
3. Муравьева С.И., Казнина Н.И., Прохорова Е.К. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1988. 320 с.
4. Рунов В.К., Качин С.В. Молекулярные сорбционно-спектрометрические методы анализа вод и воздуха // Заводская лаборатория. 1993. Т. 59. № 7. С. 1 – 4.
5. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналитической химии. 1995. Т. 50. № 5. С. 484 – 491.

6. Качин С.В., Козель Н.А., Сагалаков С.А., Калякина О.П., Кононова О.Н. Методы твердофазной спектроскопии в анализе воздуха рабочей зоны // Вестник Красноярского гос. ун-та. Естественные науки. 2003. № 2. С. 115 – 122.

7. Попов А.А., Рунов В.К. Сорбционно-фотометрическое и сорбционно-люминесцентное определение микрокомпонентов в газах // Концентрирование следов органических соединений. М.: Наука, 1990. С. 143 – 156.

8. Минздрав СССР. Методические указания на определение вредных веществ в воздухе. Вып. 1 – 5. М.: ЦРИА «Морфлот», 1981. С. 87.

9. Качин С.В. Сорбционные эколого-аналитические системы в анализе вод и воздуха: Дис...д-ра хим. наук. М.: МГУ, 2004.

10. Каверзина Ю.В., Сагалаков С.А. Поглощение сероуглерода на целлюлозу с различными добавками // Тез. докл. межд. научн. конф. «Молодежь и Химия». Красноярск, 2000. С. 25.

11. Колосова Н.Н., Коноваленко Т.С., Сагалаков С.А. Изучение сорбции комплекса меди (II) с диэтаноломином различными сорбентами // Тез. докл. межд. научн. конф. «Молодежь и Химия». Красноярск, 2001. С. 20.

12. Бырьюк В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.

## **Sorption-Photometric Determination of Carbon Disulfide in the Workplace Air**

**Sergey A. Sagalakov and Sergey V. Kachin**  
*Siberian Federal University*  
*79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

---

*The sorption-photometric method for determination of carbon disulfide in the workplace air has been proposed. The analytical system based on formation of colored diethanolcarbamate of copper (II) as well as matrix (cellulose filter) were chosen and the optimal analysis conditions were determined.*

*Keywords: carbon disulfide, sorption-photometric method, gas analysis, workplace air.*

---