

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИОКСИДА ХЛОРА В ВОЗДУХЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИХ СРЕДСТВ

Т.Д. Плотникова<sup>1,2</sup>, С.В. Андреев<sup>1\*</sup>, К.А. Сахаров<sup>1</sup>, А.О. Иванова<sup>1</sup>, А.А. Ищенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт дезинфектологии Роспотребнадзора, Москва

<sup>2</sup> Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова, Москва

В работе описана усовершенствованная методика определения диоксида хлора в воздухе спектрофотометрическим методом с индикатором хлорфеноловым красным. Предложенная методика основана на поглощении диоксида хлора фосфатным буферным раствором с рН 6,86 и окислении этим раствором хлорфенолового красного. Диапазон измеряемых концентраций составил 0,00175-0,01754 мг/м<sup>3</sup>, нижний предел которого оказался в два раза меньше, чем у самой чувствительной из всех известных на сегодняшний день методик. Для определения диоксида хлора 50 дм<sup>3</sup> исследуемого воздуха пропускают через два последовательно соединенных поглотителя Зайцева, каждый из которых содержит 7 см<sup>3</sup> фосфатного буфера с рН 6,86. Для определения необходимого числа поглотителей диоксид хлора вытесняли из раствора газообразным азотом и пропускали через четыре последовательно соединенные поглотителя Зайцева. Методика предназначена для определения концентраций диоксида хлора в воздухе на уровне ориентировочного безопасного уровня воздействия атмосферного воздуха.

**Ключевые слова:** диоксид хлора, дезинфицирующие средства, атмосферный воздух, генераторы диоксида хлора

### ВВЕДЕНИЕ

Диоксид хлора – парамагнитный газ желтого цвета, при температурах от –59 С до +11°С представляет собой темно-красную жидкость, при более низких температурах – твердое вещество. Диоксид хлора взрывается при сжатии, поэтому чаще всего его получают на месте потребления с помощью генераторов различного типа [1].

Промышленное использование диоксида хлора (ДХ) началось с отбеливания целлюлозы, описанного в 1940 году [2]. После успешного применения для обеззараживания воды на водохранилище Ниагарского водопада в 1944 году ДХ стали использовать по всему миру в качестве альтернативы хлору при подготовке питьевой воды. Это обусловлено

образованием меньшего числа токсичных побочных продуктов в процессе обработки воды [3,4].

Позднее появились дезинфицирующие средства на основе диоксида хлора для обработки поверхностей в медицинских организациях, на предприятиях пищевой и перерабатывающей промышленности и др. [5].

С конца 1990-х годов диоксид хлора стали широко применять для продления срока хранения свежих овощей и фруктов [6,7]. Часто для повышения эффективности диоксид хлора используют в газообразной форме [8].

Недавно был разработан ряд дезинфицирующих средств, предназначенных для обеззараживания воздуха в зоне дыхания человека. Их антимикробные свойства основаны на том, что под действием влаги воздуха хлорит натрия взаимодействует с кислотами с выделением диоксида хлора в зоне дыхания человека [9].

Для увеличения выхода диоксида хлора хлорит натрия может быть нанесен на поверхность пористого материала, например, на цеолит. Показана эффективность таких средств в отношении возбудителей воздушно-капельных инфекций [10].

Подобное использования диоксида хлора создает необходимость в его контроле в очень низких концентрациях. Для анализа диоксида хлора в воздухе используют спектрофотометрические методы, основанные на окислении различных индикаторов диоксидом хлора. Помимо спектрофотометрических методов может также использоваться ионообменная хроматография [11–13].

В Российской Федерации ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) диоксида хлора в атмосферном воздухе населенных мест составляет  $0,01 \text{ мг/м}^3$  ( $0,0036 \text{ ppm}$  при давлении  $101325 \text{ Па}$  и температуре  $293 \text{ К}$ ) [14], однако, известные методики не позволяют проводить исследования в указанном диапазоне концентраций.

Целью данной работы была разработка методики определения концентрации диоксида хлора в воздухе на уровне ОБУВ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы и материалы.** В работе использовались 25% водный раствор хлорита натрия (Ergos, Испания), натрий фосфорнокислый однозамещенный 2-водный (чда), калий дигидрофосфат (чда), кислота серная (хч), хлорфеноловый красный водорастворимый, йодид калия (чда) (все – Россия), тиосульфат натрия 0.1 н., приготовленный из стандарт-титров (Россия). Коммерческие реактивы использовались без дальнейшей очистки.

**Приборы.** Спектрофотометрические исследования проводились на приборе Varian Cary® 50 UV-Vis Spectrophotometer (Varian, Австралия). Обработка данных осуществлялась с помощью стандартного программного обеспечения. Отбор проб воздуха осуществляли с помощью аспиратора УОПВ-4-220В-40 (ПАО «Ямпольский приборостроительный завод», Украина). Потенциометрические измерения проводили с помощью стационарного рН-метра Sartorius PB-11 с электродом ЭСК 10601/7 (Sartorius AG, Германия).

#### **Методика приготовления базового раствора $\text{ClO}_2$**

Для приготовления раствора диоксида хлора концентрацией около  $250 \text{ мг/дм}^3$  в мерную колбу, ёмкостью  $250 \text{ см}^3$ , помещают  $0,4 \text{ г}$  25% раствора хлорита натрия, колбу наполовину заполняют дистиллированной водой, после чего к раствору прибавляют  $10 \text{ см}^3$  10% водного раствора серной кислоты, затем доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой. Смесь в течение 30 минут выдерживают в темноте, после чего йодометрическим титрованием определяют концентрацию диоксида хлора в растворе.

#### **Методика определения $\text{ClO}_2$ в воздухе с хлорфеноловым красным**

Через два последовательно соединенных поглотителя Зайцева, каждый из которых содержит по  $7 \text{ см}^3$  фосфатного буфера с рН 6,86, со скоростью  $2 \text{ дм}^3/\text{мин}$  пропускают  $50 \text{ дм}^3$  воздуха. После отбора проб в каждый поглотитель прибавляют по  $1 \text{ см}^3$  водного раствора хлорфенолового красного с концентрацией  $3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ . Полученный раствор сразу после добавления индикатора фотометрируют при длине волны  $574 \text{ нм}$ . Концентрацию диоксида хлора в исследуемом растворе определяют методом градуировочного графика.

### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Особенностью контроля концентрации диоксида хлора в воздухе при использовании дезинфицирующих средств является меньшее количество сопутствующих окислителей, чем, например, в деревообрабатывающей промышленности, где для отбеливания пульпы может использоваться смесь хлора и диоксида хлора, а некоторые способы получения диоксида хлора предполагают образование хлора в качестве побочного продукта.

В литературе описано несколько методик определения диоксида хлора в воздухе. Некоторые их характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Сравнение различных методов определения диоксида хлора в воздухе

| Метод   | Диапазон определяемых концентраций, мг/м <sup>3</sup> | Источник           |
|---|---|--------------------|
| Полупроводниковый сенсор на основе In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с 3% α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,5-3,0   | [15]               |
| Ионообменная хроматография  | ≥0,056  | [12]               |
| Спектрофотометрический с DPD*   | 0,05-0,5  | [11]               |
| Ионообменная хроматография  | ≥0,028  | [13]               |
| Спектрофотометрический с ХФК**  | 0,00175-0,01754                                       | Предлагаемый метод |

Примечания: \*DPD – N,N-диэтил-*n*-фенилендиамин; \*\*ХФК – хлорфеноловый красный.

Из представленных в таблице 1 данных видно, что ни один из описанных ранее методов не позволяет определять концентрации диоксида хлора на уровне ОБУВ атмосферного воздуха.

В то же время, исследования определения диоксида хлора в воде с хлорфеноловым красным показали, что методика позволяет анализировать растворы с концентрацией диоксида хлора на уровне 0,005-0,4 мг/дм<sup>3</sup> [16].

Водный раствор хлорфенолового красного имеет максимум поглощения при длине волны 574 нм. При взаимодействии с диоксидом хлора интенсивность этого сигнала снижается с ростом концентрации диоксида хлора (рисунок 1).

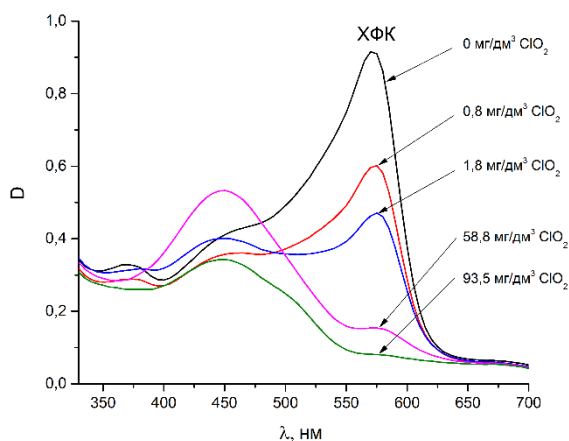


Рис. 1. Электронный спектр поглощения растворов хлорфенолового красного в фосфатном буфере pH 6,86 в присутствии диоксида хлора и без него.

В то же время, появляется полоса в области 450 нм, однако интенсивность этого сигнала не имеет линейной зависимости, поэтому для расчетов использовалась длина волны 574 нм.

Поскольку использование варианта методики определения диоксида хлора в воде с хлорфеноловым красным, приведенной в работе [16], позволяет

работать с концентрациями на уровне  $0,005 \text{ мг/дм}^3$ , то это дает возможность определять чрезвычайно низкие концентрации диоксида хлора в воздухе, которые нельзя определить ионообменной хроматографией. На рисунке 2 приведена экспериментальная градуировочная зависимость оптической плотности растворов хлорфенолового красного от концентрации диоксида хлора в воздухе.

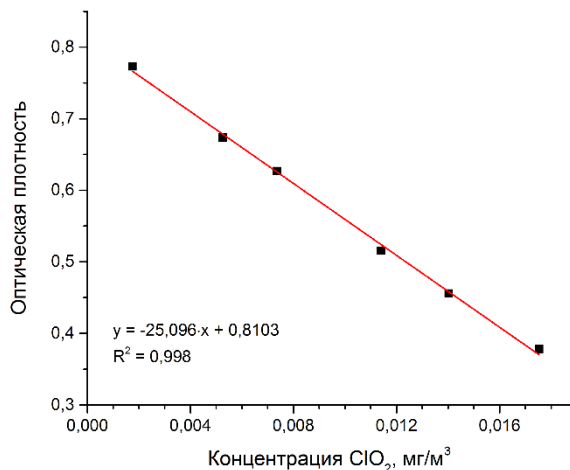


Рис 2. Зависимость оптической плотности растворов хлорфенолового красного от концентрации диоксида хлора в воздухе

Поскольку при использовании дезинфицирующих средств на основе диоксида хлора, вероятность попадания в воздух хлора и других окислителей, достаточно низка, аспирирование воздуха осуществляли только в раствор фосфатного буфера.

Для установления количества диоксида хлора, задерживающегося в системе поглотителей, была использована установка, схема которой приведена на рисунке 3.

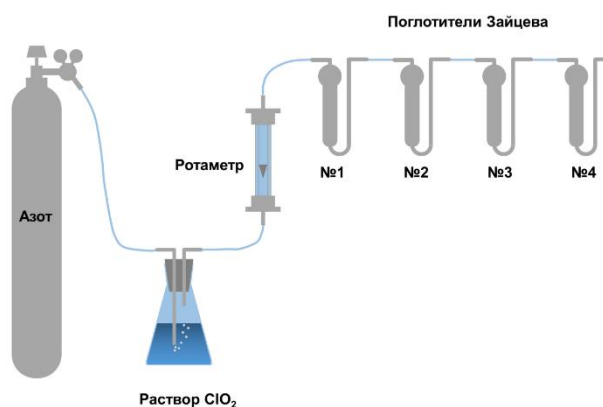


Рис. 3. Схема установки для определения числа поглотителей, необходимого для полного поглощения диоксида хлора

Через колбу, содержащую раствор диоксида хлора и соединенную с системой, состоящей из четырех поглотителей, каждый из которых содержал 7 см<sup>3</sup> раствора фосфатного буфера, пропускали азот из баллона со скоростью 2 дм<sup>3</sup>/мин. Скорость газа перед поглотителями контролировали с помощью ротаметра. Смесь газов пропускали в течение 25 минут, после чего раствор из каждого поглотителя анализировали по стандартной методике. Присутствие диоксида хлора в третьем или четвертом поглотителе не было обнаружено ни в одном из экспериментов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для определения диоксида хлора в воздухе при использовании дезинфицирующих средств предложена усовершенствованная спектрофотометрическая методика с хлорфеноловым красным. Диапазон измеряемых концентраций составляет 0,00175-0,01754 мг/м<sup>3</sup>.

Предложенная методика даёт устойчивые и воспроизводимые результаты и может применяться для анализа диоксида хлора на уровне ОБУВ атмосферного воздуха. В то же время, ее применение для анализа больших концентраций затруднено, поскольку метод основан на снижении оптической плотности.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baselli J.C., Blua S. US9333475 Portable chlorine dioxide generator. 2016.
2. Aieta E.M., Berg J.D. A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment // Am. watter Work. Assoc. 1986. Vol. 78, № 6. P. 62–72.
3. Русаков В.Н., Шестопалов Н.В. К вопросу о перспективах применения диоксида хлора как средства неспецифической профилактики болезней, передающихся водным путем // Водоснабжение и канализация. 2013. № 9–10. P. 43–46.
4. Kim D. et al. Impact of combining chlorine dioxide and chlorine on DBP formation in simulated indoor swimming pools // J. Environ. Sci. Elsevier B.V., 2017. Vol. 58. P. 155–162.
5. Meireles A. et al. Comparative stability and efficacy of selected chlorine-based biocides against *Escherichia coli* in planktonic and biofilm states // Food Res. Int. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 102. P. 511–518.
6. Millan-Sango D. et al. Decontamination of alfalfa and mung bean sprouts by ultrasound and aqueous chlorine dioxide // LWT - Food Sci. Technol. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 78. P. 90–96.
7. Ngnitcho P.-F.K. et al. Inactivation of bacterial pathogens on lettuce, sprouts, and spinach using hurdle technology // Innov. Food Sci. Emerg. Technol. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 43. P. 68–76.
8. Sun X. et al. Effect of controlled-release chlorine dioxide on the quality and safety of cherry/grape tomatoes // Food Control. Elsevier B.V., 2017. Vol. 82. P. 26–30.
9. Isaac T.L., Tenney J.D. Mixtures for producing chlorine dioxide gas in

- enclosures and methods of making the same: pat. US9382116B2 USA. 2016.
10. Скопин А.Ю. et al. Исследование эффективности и ингаляционной токсичности средства для обеззараживания воздуха в зоне дыхания человека для неспецифической профилактики воздушно-капельных инфекций // Эпидемиология и инфекционные болезни. актуальные вопросы. 2017. № 4. P. 71–77.
  11. МУ 4573-88 Методические указания по фотометрическому измерению концентрации диоксида хлора в воздухе рабочей зоны.
  12. Björkholm E., Hultman A., Rudling J. Determination of chlorine and chlorine dioxide in workplace air by impinger collection and ion-chromatographic analysis // J. Chromatogr. A. 1988. Vol. 457, № C. P. 409–414.
  13. Poovey H.G., Rando R.J. Determination of Chlorine and Chlorine Dioxide by Non-Suppressed Ion Chromatography and Application to Exposure Assessment in the Paper Industry // J. Liq. Chromatogr. 1995. Vol. 18, № 2. P. 261–275.
  14. ГН 2.1.6.2309-07 Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.
  15. Obvintseva L.A., Gubanova D.P. Determination of Chlorine and Chlorine Dioxide in Air with Semiconductor Sensors // J. Anal. Chem. 2004. Vol. 59, № 8. P. 871–875.
  16. Sweetin D.L., Sullivan E., Gordon G. The use of chlorophenol red for the selective determination of chlorine dioxide in drinking water // Talanta. 1996. Vol. 43, № 103. P. 108.

## CONTROL OF CHLORIDE DIOXIDE CONCENTRATION IN THE AIR BY USING DISINFECTING FACILITIES

**T.D. Plotnikova<sup>1,2</sup>, S.V. Andreev<sup>1\*</sup>, K.A. Sakharov<sup>1</sup>, A.O. Ivanova<sup>1</sup>, A.A. Ischenko<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Scientific Research Disinfectology Institute, Moscow*

<sup>2</sup>*Moscow University of Technology, Institute of Fine Chemical Technologies after the name of M.V. Lomonosov, Moscow*

An improved technique for the determination of chlorine dioxide in air by a spectrophotometric method with a chlorophenol red indicator is described. This proposed technique is based on the absorption of chlorine dioxide by a phosphate buffer solution with pH 6.86 and oxidation with this solution of chlorophenol red. The sensitivity of the procedure is  $0.83 \mu\text{g} / \text{m}^3$  of the air under study. The working range of concentrations measured by the method was from 0.0052 to 0.0433 mg / dm<sup>3</sup>, the lower threshold of which was half that of the most sensitive technique known to date. To determine the chlorine dioxide, 50 dm<sup>3</sup> of the test air is passed through two successively connected Zaitsev absorbers, each containing 7 cm<sup>3</sup> of phosphate buffer, pH 6.86. To determine the required number of absorbers, chlorine dioxide was displaced from the solution by nitrogen gas and passed through four successively connected Zaitsev absorbers. The technique is designed to determine the concentrations of chlorine

dioxide in the air at the level of the estimated safe level of exposure to atmospheric air.

**Key words:** *chlorine dioxide, disinfectants, atmospheric air, chlorine dioxide generators*

Об авторах:

ТАМАРА ДМИТРИЕВНА ПЛОТНИКОВА – лаборант-исследователь лаборатории химических исследований дезинфекционных средств ФБУН НИИДезинфектологии Роспотребнадзора, *e-mail:* plo-toma@mail.ru

СЕРГЕЙ ВИКТОРОВИЧ АНДРЕЕВ – заведующий лабораторией химических исследований дезинфекционных средств ФБУН НИИДезинфектологии Роспотребнадзора, *e-mail:* svandreev.niid@gmail.com

КОНСТАНТИН АНДРЕЕВИЧ САХАРОВ – младший научный сотрудник лаборатории химических исследований дезинфекционных средств ФБУН НИИДезинфектологии Роспотребнадзора, *e-mail:* saharoff05@mail.ru

АННА ОЛЕГОВНА ИВАНОВА – инженер лаборатории химических исследований дезинфекционных средств ФБУН НИИДезинфектологии Роспотребнадзора, *e-mail:* aisoptra@gmail.com

АНАТОЛИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ИЩЕНКО – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химией Московского технологического университета, *e-mail:* aischenko@yasenevo.ru

Поступила в редакцию 30 мая 2018 г.