

УДК 543.66.081.3:661.73

ПЬЕЗОСЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В ВОЗДУХЕ

Попова Н.Н., Коренман Я.И., Кучменко Т.А.

Государственная технологическая академия, Воронеж

Подробная информация об авторах размещена на сайте

«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>

Предложен способ определения муравьиной кислоты в воздухе с применением пьезосенсора, модифицированного краун-эфиром. Изучена сорбция муравьиной кислоты на пленке дициклогексан-18-краун-6. Оптимизированы стадия формирования пленки на электродах пьезокварцевого резонатора, объем вводимой пробы.

Муравьиная кислота содержится в древесноспиртовых растворителях и сульфитных спиртах, применяется как растворитель и реагент в химической, текстильной, кожевенной, пищевой промышленности. Пары муравьиной кислоты токсичны, образуют с воздухом взрывчатые смеси. Предельно допустимая концентрация муравьиной кислоты в воздухе рабочей зоны 1 мг/м^3 [1, 2, 6].

Разработка пьезодатчиков для экспрессного и точного определения легколетучих карбоновых кислот в воздухе – актуальная аналитическая задача. Для определения муравьиной кислоты в воздухе нами разработан чувствительный пьезосенсор на основе двухкомпонентной пленки полистирола (ПС) с краун-эфиром (КЭ) – дициклогексан-18-краун-6.

Исследования проводили в статических условиях на экспериментальной установке, включающей блок питания, ячейку детектирования с жестко закрепленным пьезокварцевым резонатором (ПКР), электроды которого предварительно модифицировали сорбентами, компрессор, электронно-счетный частотомер, совмещенный с персональным компьютером. Применяли пьезокварцевый резонатор (срез АТ; плотность кварца 2600 кг/м^3 ; диаметр электродов 5 мм, площадь $0,2 \text{ см}^2$) с собственной частотой колебаний 10 МГц. Электроды пьезокварцевого резонатора модифицировали двумя способами: погружением ПКР в ацетоновый раствор сорбента и статическим испарением капли раствора, наносимого микрошприцем на электроды. Для

удаления избытка ацетона ПКР помещали в сушильный шкаф на 20 – 30 мин (50°C). Массу пленки рассчитывали по уравнению Зауэрбрея [8]. Пьезосенсор (ПКР с пленкой) считали готовым к работе после установления стабильного нулевого сигнала (F° , Гц).

Пробу анализируемого воздуха, содержащего муравьиную кислоту (3 см^3), отбирали шприцем и инжесктировали в ячейку детектирования. Через каждые 5 с фиксировали частоту колебаний ПКР (F_c , Гц) до установления равновесия в системе сорбат – сорбент, соответствующего окончанию сорбции, и рассчитывали ΔF_c^{max} , Гц – изменение частоты колебаний пьезосенсора до начала ($F_{\text{пл}}$, Гц) и после окончания сорбции (F_c^{max} , Гц):

$$\Delta F_c^{\text{max}} = F_c^{\text{max}} - F_{\text{пл}}.$$

Пленку модификатора регенерировали путем продувания ячейки детектирования осушенным лабораторным воздухом до восстановления нулевого отклика [3 – 5, 7].

Одним из основных факторов, влияющих на величину аналитического сигнала и его воспроизводимость, является не только масса пленки модификатора ($m_{\text{пл}}$, мкг), но и способ ее нанесения на поверхность электродов ПКР. Массу пленки варьировали в пределах 5 – 35 мкг. При $m_{\text{пл}} < 20 \text{ мкг}$ определение муравьиной кислоты невозможно, поскольку аналитический сигнал пьезосенсора соответствует уровню шумов. При формировании пленки с $m_{\text{пл}} > 30 \text{ мкг}$ увеличиваются погрешность определения и дрейф нулевой линии пьезосенсора. Экспериментально установлена

оптимальная масса КЭ на электродах ПКР, она составляет 20 – 25 мкг.

Для снижения погрешности определения муравьиной кислоты и увеличения воспроизводимости результатов измерения применяли смешанную пленку КЭ – ПС или формировали комбинированную пленку путем послойного нанесения растворов сорбентов на электроды ПКР. Установлено, что оптимальным способом формирования пленки является погружение ПКР в раствор смеси модификаторов с массовым соотношением компонентов в пленке 1:1. При этом погрешность определения муравьиной кислоты в воздухе снижается, воспроизводимость поверхности пленочного покрытия при последующих формированиях пленки выше по сравнению с послойным нанесением растворов сорбентов.

При определении муравьиной кислоты в воздухе оценивали мешающее влияние гомологов – уксусной и пропионовой кислот. Для этого изучали кинетические и количественные параметры сорбции индивидуальных кислот C_1 – C_3 и их смесей на пленке ПС – КЭ. Установлено, что при равных концентрациях кислот продолжительность сорбции муравьиной кислоты ($\tau_c = 15$ с) в 3 и 4,5 раза меньше, чем при сорбции уксусной и пропионовой кислот соответственно.

Избирательность краун-эфира к муравьиной кислоте оценивали по чувствительности микровзвешивания. Установлено, что она на 1 и 2 порядка выше, чем к кислотам C_2 и C_3 при равных концентрациях кислот. Сорбция смеси кислот имеет

аддитивный характер, ее продолжительность определяется значением τ_c кислоты с максимальным содержанием в смеси. Уксусная и пропионовая кислоты с концентрациями 1 – 3 мг/м³ не мешают определению муравьиной кислоты, однако при содержании их в воздухе на уровне ПДК_{р.з.} (5 и 20 мг/м³ для уксусной и пропионовой кислот соответственно) мешающее влияние гомологов будет значительно. Для снижения мешающего влияния гомологов при сорбции муравьиной кислоты пленкой ПС – КЭ и принимая во внимание различие в скорости и продолжительности сорбции кислот, аналитический сигнал фиксировали через 15 с после ввода анализируемой пробы в ячейку детектирования. Это соответствует достижению термодинамического равновесия в системе муравьиная кислота – пленка модификатора и позволяет селективно определять эту кислоту в воздухе.

Изотермы сорбции кислот C_1 – C_3 на смешанной пленке ПС – КЭ линейны при концентрациях 0,5 – 15 мг/м³ (муравьиная), 5 – 20 мг/м³ (уксусная) и 5 – 30 мг/м³ (пропионовая).

Содержание муравьиной кислоты в воздухе рассчитывали по уравнению градуировочного графика:

$$\Delta F_c^{\max} = 4,5 \cdot C_m + 12,1,$$

где $\Delta F_c^{\max}$ – отклик модифицированного ПКР, Гц; C_m – концентрация муравьиной кислоты в пробе воздуха, мг/м³.

Правильность определения муравьиной кислоты в воздухе проверяли методом "введено-найдено":

введено, мг/м ³	найдено, мг/м ³	Δ , %
0,5	0,7 ± 0,2	13,2
1,0	1,2 ± 0,4	13,1
1,5	1,6 ± 0,3	11,8
2,0	2,3 ± 0,6	11,1
3,0	3,3 ± 0,7	9,1

Продолжительность анализа с пробоотбором по полной схеме с модификацией электродов и последующей регенерацией ячейки детектирования 35 – 50 мин. Число анализов без обновления пленок ПКР 300. Время, необходимое для восста-

новления сорбента, 1 – 2 мин; погрешность определения в пределах 13 %.

Предлагаемый способ определения муравьиной кислоты в воздухе экспрессен, позволяет по сравнению с известными (газохроматографический, хроматография на

бумаге, индикаторные трубки) исключить стадию пробоподготовки, сократить время, необходимое для восстановления сорбента, проводить многократные измерения в условиях реального времени, снизить до минимума применение химических реактивов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Вредные вещества в промышленности. Органические вещества Справочник / Под ред. Н.В. Лазарева, Э.Н. Левиной. Л.: Химия. 1976. Т.2. 624 с.

2. Коренман Я.И., Кучменко Т.А., Сулейманов С.М., Смагина Н.Н. // Сенсор. 2005. № 2. С. 19.

3. Кочетова Ж.Ю. Определение легколетучих органических соединений в газовой фазе с применением пьезосорбционных сенсоров на основе синтетических и природных полимеров: дис. ... канд. хим. наук. Саратов. гос. ун-т. 2002. 180 с.

4. Кучменко Т.А., Кудинов Д. А., Коренман Я.И. // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2001. Т. 1. № 6. С. 1092.

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

6. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы. ГН 2.2.5.1313-03 / М.: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Минздрава России. 2003. 268 с.

7. Силина Ю.Е. Определение легколетучих компонентов строительных материалов в воздухе помещений с применением масс-метрических преобразователей: дис. ... канд. хим. наук: Саратов. гос. ун-т. 2005. 166 с.

8. Sauerbrey G. G. // Z. Phys. 1964. Bd. 178. № 2, p. 457.

PIEZOSENSOR OF DETERMINATION OF CONCENTRATION FORMIC ACIDS

Popova N.N., Korenman Ya.I., Kuchmenko T.A.

State Technological Academy, Voronezh

The method of determination in air with a piezosensor was offered. The sorption of formic acid to dicyclohexano-18-crown-6 was studied. Film forming stages to the electrodes of piezoquartz resonators and volume of the gas phase was optimized.