

На правах рукописи

РГБ ОД

04 ДЕК 2000

КОЗЕЛЬ НАТАЛИЯ АНАТОЛЬЕВНА

**СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРИОРИТЕТНЫХ
ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ВОЗДУХА РАБОЧЕЙ ЗОНЫ**

02.00.02 – аналитическая химия

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



Красноярск – 2000

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Красноярского государственного университета.

Научный руководитель:

кандидат химических наук, профессор КрасГУ Качин С.В.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Вершинин В.И.
кандидат химических наук, доцент Бобкова Л.А.

Ведущая организация: Центр государственного санитарно-эпидемиологического надзора в Красноярском крае (г. Красноярск)

Защита состоится 21 ноября 2000 г. в 15⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета К 063.80.09 при Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, 2 корпус, химико-технологический факультет

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан 19 октября 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук

 Гиндуллина Т.М.

P124.432.040

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Аналитический контроль воздуха рабочей зоны является важным звеном в комплексе мероприятий, направленных на аттестацию рабочих мест, улучшение условий труда работающих и снижение профессиональных заболеваний. Согласно данным ВОЗ, в промышленности используется до 500 тыс. соединений, из которых более 40 тыс. являются вредными для здоровья человека и около 12 тыс. - токсичными. В последние годы промышленно-санитарная химия значительно продвинулась вперед в области химического анализа производственного воздуха за счет привлечения современных методов: главным образом газовой и жидкостной хроматографии, атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии. Вместе с тем, сложность химико-аналитического контроля и объем рутинных анализов значительно уменьшаются, если в основу первоначальных действий положена методология скрининга с привлечением тест-методов. Весьма перспективны в этом плане твердотельные чувствительные элементы (ТЧЭ), изменяющие свои спектральные характеристики при взаимодействии с определяемым загрязнителем. Выполнение основных требований, предъявляемых к анализу воздуха рабочей зоны в таких системах, достигается за счет совмещения пробоотбора и концентрирования, избирательности реакций между иммобилизованным на поверхности ТЧЭ реагентом и загрязнителем, возможности как визуальной, так и инструментальной оценки величины аналитического сигнала.

Известны тест-методы (индикаторные трубки, таблетки, полоски) на основе модифицированных кремнеземов и целлюлоз для контроля качества окружающей среды. Вместе с тем, недостаточно исследована возможность применения данных сорбентов для создания ТЧЭ в газовом анализе.

Цель работы состояла в разработке высокоэффективных сорбционно-спектроскопических методик определения ряда приоритетных загрязнителей воздуха рабочей зоны с использованием ТЧЭ.

Для достижения поставленной цели необходимо было:

- изучить особенности взаимодействия газообразного компонента с поверхностью ТЧЭ;
- изучить закономерности сорбции органических реагентов на целлюлозах и кремнеземах;
- выбрать адекватную решаемым задачам аналитическую реакцию;
- разработать рецептуры ТЧЭ для определения выбранных загрязнителей воздуха рабочей зоны;
- изучить влияние различных факторов на формирование аналитического сигнала на поверхности ТЧЭ.

Научная новизна работы. Выявлены особенности взаимодействия газообразного компонента с поверхностью ТЧЭ. Показана эффективность исполь-

зования вращающегося ТЧЭ для повышения чувствительности и экспрессности аналитических измерений.

На примере кислотно-основных индикаторов установлены основные закономерности сорбции органических реагентов на целлюлозах и кремнеземах.

Проведена сравнительная оценка спектральных и термодинамических характеристик образующихся соединений в растворах и на поверхности сорбентов.

Разработаны рецептуры ТЧЭ, которые защищены патентами РФ № 2078343 от 27.04.97 г.; № 2099701 от 20.12.97 г.; № 2114429 от 27.06.98 г. Оптимизированы условия функционирования ТЧЭ.

Практическая значимость работы. Разработаны сорбционно-спектроскопические методики определения аэрозолей сильных оснований, уксусной кислоты, фтороводорода, хлороводорода, аммиака, оксидов азота, формальдегида применительно к воздуху рабочей зоны, позволяющие контролировать данные соединения при их содержании на уровне 0,5 ПДК и выше с суммарной погрешностью, не превышающей 25%. Методики прошли успешную апробацию на модельных смесях и реальных объектах - воздухе рабочей зоны Сосновоборского машиностроительного завода и Канского хлопчатобумажного комбината и рекомендованы к использованию. Методики включены в учебное пособие "Твердофазная колориметрия" (Красноярск, КрасГУ. 1997. 103 с.), методические указания "Аналитический контроль объектов окружающей среды. Метод. указания. Ч. 3. Анализ воздуха" (Красноярск, КрасГУ. 1997. 44 с.) и применяются студентами кафедры аналитической химии КрасГУ в лабораторном практикуме по курсу "Аналитический контроль объектов окружающей среды".

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-96" (Краснодар, 1996), the Fourth Asian Conference on Analytical Sciences "ASIANALYSIS-IV" (Fukuoka, Japan, 1997), VII Всероссийской конференции "Органические реагенты в аналитической химии" (Саратов, 1999). По материалам диссертации опубликована статья, 3 тезисов докладов, учебное пособие, методические указания, получено три патента РФ.

На защиту выносятся:

- особенности взаимодействия газообразного компонента с поверхностью ТЧЭ;
- закономерности сорбции органических реагентов (кислотно-основных индикаторов) на целлюлозах и кремнеземах;
- рецептуры ТЧЭ;
- результаты изучения влияния различных факторов на формирование аналитического сигнала на поверхности ТЧЭ;

- сорбционно-спектроскопические методики определения хлороводорода, фтороводорода, аэрозолей сильных оснований, уксусной кислоты, оксидов азота, аммиака, формальдегида с использованием ТЧЭ;
- результаты апробации разработанных методик на различных объектах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы (155 источников) и приложения. Работа изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 42 рисунка и 21 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор

Рассмотрены особенности химического анализа воздуха рабочей зоны и основные требования, предъявляемые к методам и средствам контроля. Отмечена важная роль предварительного концентрирования микроколичеств газообразных компонентов с использованием жидких поглощающих сред или твердых сорбентов в сочетании с методами определения. Показана перспективность применения методов твердофазной спектроскопии: спектроскопии диффузного отражения (СДО), люминесцентной спектроскопии (ЛС), твердофазной спектрофотометрии (ТС) с использованием ТЧЭ для повышения экспрессности и экономичности соответствующих методик. Проведен сравнительный анализ методик, рекомендованных Минздравом РФ для определения ряда приоритетных загрязнителей воздуха рабочей зоны.

Изучение особенностей взаимодействия газообразного компонента с поверхностью твердотельного чувствительного элемента

Оптимизация основных стадий молекулярных сорбционно-спектроскопических методов анализа – сорбционного концентрирования, химической реакции определяемого компонента с иммобилизованным на поверхности ТЧЭ реагентом и измерения выходного сигнала – включает в себя изучение условий по эффективному использованию ТЧЭ как с кинетической точки зрения, так и по их аналитическим свойствам. Можно предположить, что в газовом анализе большинство ТЧЭ будут функционировать в диффузионном режиме. Из положений классической физической химии известно, однако, что быстрому подводу определяемого компонента из газовой фазы к поверхности твердого тела препятствует пограничный слой среды определенной толщины (δ)

$$\delta \sim (v \cdot l / \nu)^{0,5}, \quad (1)$$

где ν - кинематическая вязкость среды (для воздуха $\nu = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$); l - длина обтекаемого тела, м; v - скорость потока, м/с.

Поэтому мы ожидали, что наличие пограничного слоя будет затруднять быстрый контакт анализируемого газа с поверхностью ТЧЭ и замедлять

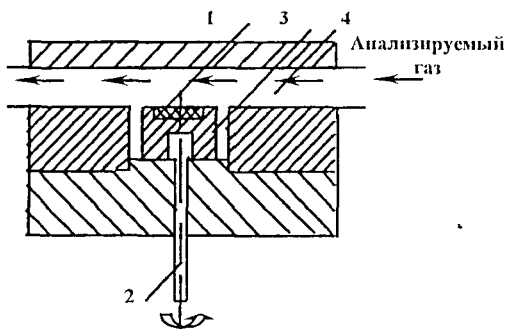


Рис. 1. Схема газовой камеры

вращающихся образцах, выполненных в виде таблеток. Как известно, при изменении угловой скорости вращения образца толщина пограничного слоя δ также меняется

$$\delta = 3,6(v/\omega)^{0,5}, \quad (2)$$

где ω - угловая скорость вращения образца, с^{-1} . Таким образом, изменение угловой скорости вращения позволяет до известных пределов регулировать толщину пограничного слоя, т.е. управлять слоем.

Для экспериментальной проверки сделанных заключений была создана установка на базе спектрофотометра СФ-18, снабженного специальной газовой камерой (рис. 1). Предварительно таблетированный ТЧЭ (1) фиксировали на валу электродвигателя (2) с помощью обоймы (3), охватывающей боковую

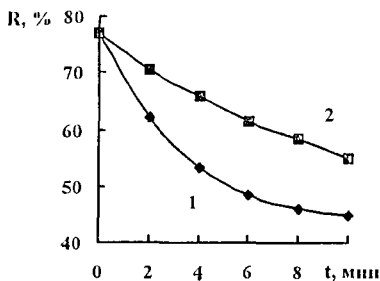


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузного отражения (R) ТЧЭ-НСI от времени пробоотбора газовой смеси на вращающийся (1) и неподвижный (2) образцы; $C_{\text{НСI}} = 0,5 \text{ мг/м}^3$; $\omega = 200 \text{ с}^{-1}$; $\lambda = 560 \text{ нм}$

поверхности ТЧЭ и устанавливали в проточную газовую камеру (4). Затем включали электродвигатель с угловой скоростью вращения до 300 с^{-1} и пропускали над торцевой поверхностью ТЧЭ анализируемый газ. Как мы и ожидали, обнаружен эффект увеличения аналитического сигнала на вращающихся образцах по сравнению с неподвижными.

На рис. 2, в качестве примера, приведены зависимости изменения коэффициента диффузного отражения ТЧЭ-НСI от времени пробоотбора газовой смеси на неподвижный и вращающийся образцы. Определяемым компонентом являлся хлороводород,

индикатором - метиловый оранжевый, иммобилизованный на порошковой целлюлозе. ТЧЭ-НСГ в виде таблеток диаметром 15 и высотой 2 мм получили в пресс-форме при давлении $5,5 \cdot 10^3$ кПа. Изменения амплитуды аналитического сигнала через 10 минут пробоотбора газовой смеси составили 17% и 35% соответственно для неподвижного и вращающегося ТЧЭ-НСГ. Этот факт подтверждает, что ТЧЭ функционируют в диффузионном режиме. Изменения аналитического сигнала ТЧЭ во времени $\left(\frac{dR}{dt}\right)$ при прочих равных

условиях зависят от природы сорбента. Наибольшие изменения $\left(\frac{dR}{dt}\right)$ отмечены при использовании ТЧЭ на основе порошковой целлюлозы (рис. 3).

Таким образом, использование вращающихся ТЧЭ, работающих в диффузионном режиме, должно приводить к повышению чувствительности и экспрессности аналитических измерений.

Еще одно свойство вращающегося диска - равнодоступность поверхности, что в практическом приложении обеспечивает равномерное заgasовывание ТЧЭ и, соответственно, одинаковое развитие аналитического сигнала на всей площади диска. Последнее весьма важно для повышения точности аналитических измерений.

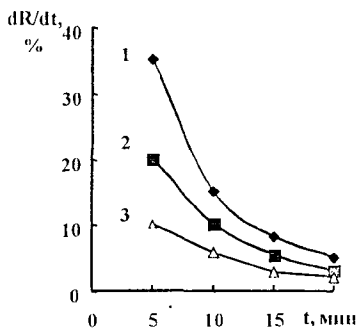


Рис. 3. Изменения аналитического сигнала во времени (dR/dt) ТЧЭ-НСГ на основе порошковой целлюлозы (1), силсхрома С 80 (2), силсорба 600 (3); $C_{гет} = 10$ мг/м³; $\omega = 200$ с⁻¹; $\lambda = 560$ нм

Вместе с тем, на практике при использовании ТЧЭ на основе сорбентов пористой структуры пробоотбор в ряде случаев целесообразнее проводить в режиме массопереноса анализируемой газовой смеси через поры стационарного ТЧЭ. При таком режиме пробоотбора можно использовать сравнительно простые серийно выпускаемые пробоотборные устройства (ручные, электрические, с пневмоприводом). При этом в оптимальных условиях степень улавливания определяемых компонентов из газовой фазы составляет, как правило, 0,95-1.

Сорбция органических реагентов на целлюлозах и кремнеземах

Формирование аналитического сигнала в методах твердофазной спектроскопии с использованием ТЧЭ связано с реакциями между определяемым компонентом и органическим реагентом в фазе сорбента. В связи с этим необходимым этапом работы по созданию рецептур ТЧЭ было изучение сорб-

ции органических реагентов. С учетом литературных данных в качестве модельных соединений выбраны кислотно-основные индикаторы сульфопта- леинового ряда - феноловый красный (ФК), крезоловый красный (КК), м- крезоловый пурпуровый (МКП) и тимоловый синий (ТС), отличающиеся чис- лом и природой алкильных заместителей в молекулах; малахитовый зеленый (МЗ) и розоловая кислота (РК) - представители красителей трифенилметано- вого ряда; пиридиновые азосоединения - пиридилазорезорцин (ПАР) и 1-(2- пиридилазо)-2-нафтол (ПАН-2), а также метиловый оранжевый (МО).

В качестве сорбентов выбраны кремнеземы (фракции до 0,10 мм) сило- хром С-80, силасорб 600, силикагель Л, различающиеся площадью удельной поверхности, а также целлюлозы порошковая (исходная мелкокристалличе- ская порошковая и полученная из фильтровальной бумаги FITRAK), карбок- симетилцеллюлоза (КМ), эпихлоргидринцеллюлоза (ЭХТЕОЛА), различаю- щиеся строением функциональных групп в полимерных каркасах. Данные сорбенты успешно используются для создания тест-методов анализа объектов окружающей среды (в основном вод).

В работе использовали реактивы марки "хч", "чда". Буферные растворы с различными значениями рН готовили из фиксаналов. Исходные растворы красителей с концентрациями $n \cdot 10^{-3}$ - $n \cdot 10^{-4}$ М готовили растворением точной навески в водно-этанольном (4:1) растворе, за исключением ПАР и ПАН-2, $1 \cdot 10^{-3}$ М растворы которых получали растворением навесок в бидистиллиро- ванной воде и 20 %-ном водном растворе диоксиана, соответственно. Растворы с меньшими концентрациями готовили путем последовательного разбавле- ния.

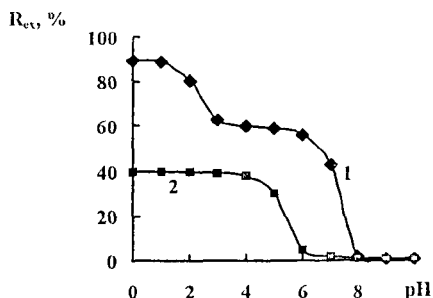


Рис. 4. Зависимости степени извлечения ($R_{из}$) тимолового синего (1) и фенолового красного (2) от рН на целлюлозе порошковой; $m_{сорб}=0,2$ г; $V_{р-ра}=15$ мл

Для изучения зависимо- стей степени извлечения вы- бранного индикатора от рН к 10 мл раствора с постоянной кон- центрацией реагента приливали 5 мл буферной смеси. Получен- ный раствор помещали в гра- дунрованные пробирки с фикс- рованными навесками сорбента, встряхивали в течение 30 мин, центрифугировали и измеряли оптическую плотность раствора. Содержание индикатора в рас- творе определяли фотометриче- ски. Степень извлечения рассчи- тывали по известной формуле.

Для построения изотерм сорбции готовили растворы с содержанием выбранного индикатора в диапазоне $1 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ М. В пробирки с навесками сорбента по 0,4 г приливали по 15 мл раствора индикатора со значениями рН,

соответствующими областям существования его индивидуальных форм. Пробирку плотно закрывали и встряхивали в течение 30 мин, затем центрифугировали и измеряли оптическую плотность раствора. По градуировочному графику находили равновесную концентрацию индикатора. Параметры сорбции также рассчитывали по известным уравнениям.

В работе использовали весы аналитические АДВ-200, встряхиватель лабораторный This-2 (ЧССР), центрифугу МРW-2 (ПНР). Спектры поглощения растворов записывали на спектрофотометре Srecored M 40, а оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-46. рН растворов контролировали с помощью иономера ЭВ-74 с набором электродов.

На рис. 4, в качестве примера, приведены типичные зависимости степени извлечения красителей сульфоталенинового ряда - тимолового синего и фенолового красного от рН на целлюлозе порошковой. Согласно литературным данным, в установленных интервалах рН с максимальными значениями степени извлечения красители преимущественно находятся в молекулярных формах. С увеличением рН растворов степень извлечения уменьшается, что можно связать, по-видимому, с диссоциацией оксигрупп молекул красителей и уменьшением вероятности донорно-акцепторных взаимодействий с реакци-

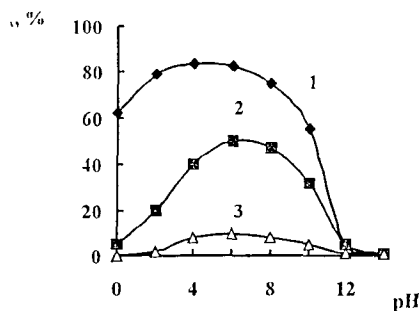


Рис. 5. Зависимости степени извлечения (R_{ex}) малахитового зеленого ($5 \cdot 10^{-5}$ М) от рН на силасорбе 600 (1), целлюлозе порошковой (2), целлюлозе ЭХТЕОЛА (3); $m_{\text{сорб}}=0,2$ г; $V_{\text{р-ра}}=15$ мл

онными центрами сорбентов, содержащих, в частности, оксигруппы.

Степень извлечения красителей зависит также от строения молекул реагентов и поверхности сорбентов. На примере малахитового зеленого (рис. 5) видно, что силасорб 600 и целлюлоза порошковая, содержащие в своей структуре силанольные, силоксановые, близнецовые звенья и оксигруппы соответственно, являются более эффективными сорбентами, чем целлюлоза ЭХТЕОЛА, содержащая в основном аминокгруппы.

Эффективность сорбции

ПАН-2 с одной ОН-группой в молекуле оказалась выше на всех исследуемых сорбентах по сравнению с ПАР, в молекуле которого две ОН-группы.

Таким образом, при выборе оптимальных условий иммобилизации органических реагентов на поверхности сорбентов нам приходилось считаться, по крайней мере, с тремя рассмотренными выше факторами.

Для получения дополнительной информации о природе взаимодействия между растворенным веществом и поверхностью сорбента, оценки емкости последнего были изучены изотермы сорбции.

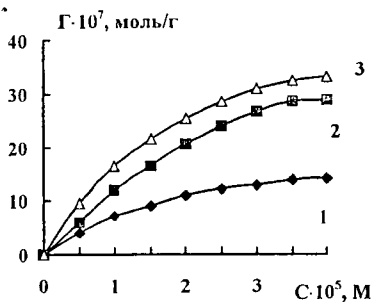


Рис. 6. Изотермы сорбции ПАН-2 на КМ-целлюлозе (1), целлюлозе порошковой (2), целлюлозе ЭХТЕОЛА (3); $pH=6,86$; $m_{сорб}=0,4$ г; $V_{ра}=15$ мл

В основном изотермы сорбции выбранных реагентов принадлежат к Ленгмюровскому типу – выпуклые относительно оси концентраций и подчиняются уравнению для поверхности с равномерным распределением однородных активных центров и отсутствием заметного взаимодействия между адсорбированными молекулами. В данном случае, как известно, в основном проявляются дисперсионные силы, образуются водородные связи и т.д. На рис. 6, в качестве примера, приведены изотермы сорбции ПАН-2 на различных сорбентах.

Такой вид взаимодействия представляется весьма желательным при создании рецептур ТЧЭ с заданными химико-аналитическими свойствами, поскольку позволяет предположить близость свойств реагентов в растворе и на поверхности сорбентов и, следовательно, использовать известные закономерности протекания соответствующих реакций в растворах. Значения предельной емкости сорбентов (Γ_{∞}) находятся в пределах $n \cdot 10^{-8}$ - $n \cdot 10^{-6}$ моль/г, что вполне достаточно для взаимодействия с определяемым компонентом в анализируемом воздухе при его содержании на уровне 0,5 ПДК и выше.

Для отдельных реагентов, например, РК на силасорбе 600, целлюлозе порошковой, МЗ на целлюлозе ЭХТЕОЛА начальные участки изотерм сорбции вогнуты относительно оси концентраций, а для МКП на целлюлозе ЭХТЕОЛА – представляют собой прямые линии. Известно, что такие типы изотерм характеризуют прежде всего взаимодействия сорбированных молекул реагентов между собой и поверхностными группами сорбентов, что должно приводить к изменению определенных свойств красителей на поверхности по сравнению с растворами. При прочих равных условиях такие системы менее удобны при создании рецептур ТЧЭ.

Разработка рецептур твердотельных чувствительных элементов

Выбор сорбента

Выбор сорбентов определяется рядом факторов, в частности, последующим методом определения. При разработке сорбционно-спектроскопических методик анализа воздуха с использованием ТЧЭ

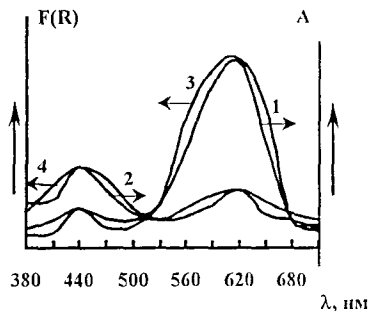


Рис. 7. Нормированные спектры поглощения (1, 2) и диффузного отражения (3, 4) малахитового зеленого (МЗ) в системах: МЗ- $1 \cdot 10^{-3}$ М H_2SO_4 (1), МЗ- $2M H_2SO_4$ (2), МЗ- $1 \cdot 10^{-3}$ М H_2SO_4 -силохром С 80 (3), МЗ- $2M H_2SO_4$ -силохром С 80 (4)

приведены нормированные спектры поглощения и диффузного отражения различных форм малахитового зеленого в растворах и на поверхности силохрома С 80. Эксперименты проводили в условиях получения изотерм сорбции. Спектры диффузного отражения снимали на колориметре «Пульсар» Как видно из рис. 7, протонизация МЗ при переходе от $1 \cdot 10^{-3}$ М H_2SO_4 к $2M H_2SO_4$ сопровождается уменьшением амплитуды аналитических сигналов (А, F) в области 610 нм и появлением новых полос в синей области спектра. Полосы в спектрах диффузного отражения немного уширены по сравнению с таковыми в спектрах поглощения. В целом же, можно говорить о сходстве данных спектральных свойств МЗ и других исследуемых реагентов, характеризующихся изотермами Ленгмюровского типа, в растворах и на поверхности выбранных сорбентов.

В табл. 1 приведены значения показателей констант кислотной диссоциации малахитового зеленого и тимолового синего в растворах с различной ионной силой и на поверхности силохрома С 80, рассчитанные по известным уравнениям. Ионную силу раствора создавали растворами NaCl.

Как видно из табл. 1, значения показателей констант диссоциации реагентов в растворах и на поверхности силохрома С 80 также достаточно близки.

перспективными, на наш взгляд, являются сорбенты, отвечающие следующим основным требованиям: отсутствие собственной окраски и (или) люминесценции, высокие значения коэффициентов распределения реагента в системе раствор-сорбент, а также сходство спектральных и термодинамических характеристик реагента в растворе и на поверхности сорбента.

Полученные результаты по сорбции органических реагентов на целлюлозах и кремнеземах показали, что выбранные сорбенты в основном отвечают указанным выше требованиям. Дополнительно были проведены сравнительные исследования спектральных и термодинамических свойств реагентов в различных системах. На рис. 7

Таблица 1

Показатели констант диссоциации малахитового зеленого и тимолового синего в растворах (А) и на поверхности силихрома С 80 (Б);
n=3; P=0,95

Реагент	pK(μλ, нм)	
	А	Б
Малахитовый зеленый	1,00±0,02 (0,1/610)	0,80±0,05 (0,1/610)
	12,4±0,3 (0,1/443)	11,8±0,2 (0,1/443)
Тимоловый синий	1,69±0,04 (0,1/548)	2,07±0,06 (0,2/548)
	1,63±0,03 (0,2/548)	
	9,3±0,2 (~0/592)	9,2±0,1 (0,2/592)
	9,4±0,1 (0,2/592)	

Таким образом, на основании полученных результатов можно говорить о принципиальной возможности использования выбранных сорбентов в тех или иных комбинациях с органическими реагентами для создания ТЧЭ.

Выбор аналитической реакции

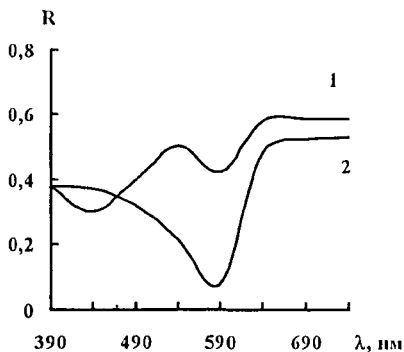


Рис. 8. Спектры диффузного отражения ТЧЭ-NaOH: исходного (1) и прореагировавшего (2); $V_{\text{мод.}}=2,5$ л; $C_{\text{NaOH}}=4$ мг/л³; сорбент – фильтровальная бумага «красная лента» (FILTRAK)

Результаты исследований, изложенные в предыдущих разделах (характеристики сорбентов, спектральные и термодинамические свойства реагентов в системах раствор-сорбент), позволили нам при выборе аналитической реакции использовать, прежде всего, массив данных о соответствующих равновесиях в растворах, а также реакции, лежащие в основе методик определения вредных веществ в воздухе рабочей зоны, утвержденные Минздравом РФ в разные годы.

Для определения аэрозолей сильных оснований в газовой фазе выбрана реакция с бромфеноловым синим. В основе ТЧЭ-NaOH лежит кислотно-основное взаимодействие. На рис. 8 приведены спектры диффузного отражения исходного

и прореагировавшего ТЧЭ-NaOH. Максимальная разница в аналитических сигналах наблюдается при $\lambda=590$ нм.

Для определения уксусной кислоты использована реакция с участием индикатора нейтрального красного. Оптимальное значение коэффициента диффузного отражения находится при $\lambda=540$ нм.

Для определения хлороводорода выбрана известная реакция с дифенилкарбазидом ртути. Синие-фиолетовая окраска дифенилкарбазидовой соли ртути (II) исчезает при взаимодействии с хлороводородом в результате разрушения комплексного соединения и образования малодиссоциированного хлорида ртути (II). Оптимальная длина волны регистрации коэффициента диффузного отражения составляет 530 нм.

Для определения фтороводорода использован колориметрический реагент ализарин-комплексонат лантана. При взаимодействии фтороводорода с компонентами ТЧЭ-NF образуется тройное комплексное соединение синего цвета. Аналитический сигнал - коэффициент диффузного отражения измеряли при $\lambda=610$ нм.

Наиболее широкое применение для определения оксидов азота в газовой фазе нашли фотометрические методики, основанные на реакции диазотирования и последующего азосочетания. Исследованы пары азосочетаемых реагентов, составленные из диазосоставляющих: α -нафтиламин, 8-оксихинолин, β -нафтол, анилин, сульфосалициловая кислота, хромотроповая кислота, N,N'-диметиланилин. Реакции проводили в следующих условиях: концентрация диазосоставляющего реагента $5 \cdot 10^{-3}$ М, азосоставляющего - $1 \cdot 10^{-3}$ М, нитрит-иона - $1 \cdot 10^{-3}$ М, pH=3,0. Сравнительная оценка различных вариантов азосочетаний позволила рекомендовать реакции с сульфаниловой кислотой и N,N'-диметиланилином. Продуктом реакции является индикатор метиловый оранжевый. Аналитический сигнал ТЧЭ-NO₂ - оптическую плотность в варианте твердофазной спектрофотометрии измеряли при $\lambda=540$ нм.

Для определения формальдегида выбрана реакция с ацетилацетоном в присутствии ацетата аммония. Продукт реакции - 3,5-диацетил-1,4-дигидротолуидин интенсивно окрашен ($\epsilon=4,2 \cdot 10^4$) и люминесцирует ($\lambda_{\text{max}}=520$ нм). Для реализации данной реакции в сорбционно-спектроскопическом варианте выбрано люминесцентное детектирование аналитического сигнала.

Данная реакция использована нами также для определения аммиака. В состав реагентного раствора входят ацетилацетон и формальдегид.

Изучение влияния различных факторов на формирование аналитического сигнала

Из массива факторов, влияющих на формирование аналитического сигнала на поверхности ТЧЭ, можно выделить дополнительно типичные для

объекта анализа – воздуха рабочей зоны – влажность и температуру и относящиеся к конструированию ТЧЭ – плотность и размер частиц сорбентов. Как показали эксперименты, при переходе от воздушно-сухих к влажным образцам значения аналитических сигналов (I_{lum} , F, A) отличаются не более, чем на 20%. Установлено, что эффект влияния влажности полностью нивелируется введением в состав ТЧЭ глицерина.

Влияние температуры в пределах 15-40⁰С практически отсутствует.

С увеличением плотности образцов величина аналитического сигнала уменьшается для всех исследуемых сорбентов, что, по-видимому, обусловлено изменением активной площади поверхности ТЧЭ, участвующей в формировании аналитического сигнала.

Уменьшение размера частиц сорбентов влечет за собой увеличение рассеяния света, что приводит к понижению I_{lum} , F(R), A.

Составы чувствительных элементов и градуировочные зависимости

Анализируя литературные данные и результаты проведенных экспериментов, мы пришли к выводу, что наиболее оптимальным твердым носителем для создания ТЧЭ, максимально отвечающих достижению поставленных в работе целей, будет целлюлоза (исходная мелкокристаллическая порошковая или полученная из фильтровальной бумаги). Данный носитель более доступен, экономичен, удобен в работе. Кроме того, ТЧЭ на основе целлюлозы в меньшей степени подвержены влиянию на аналитический сигнал описанных выше факторов и могут функционировать в двух режимах пробоотбора: массопереноса анализируемой газовой смеси над поверхностью ТЧЭ или через его поры. При исследовании фильтровальной бумаги с различными размерами пор установлено, что оптимальным является использование фильтров с широкими порами «красная лента» (FILTRAK).

Чувствительные элементы готовили следующим образом. Партию микрокристаллической или перфорированной (диск диаметром 20 мм) целлюлозы помещали в чистый бюкс, приливали определенный объем реактивного раствора, создавали с помощью буферных или 0,1 н растворов HCl, NaOH необходимое значение pH и выдерживали установленное время при комнатной температуре. Затем раствор сливали, полученный порошок или бумажные диски высушивали на воздухе и в случае ТЧЭ-HCl прессовали таблетки под давлением $5,5 \cdot 10^3$ - $1,0 \cdot 10^2$ кПа, наполнителем для приготовления ТЧЭ служил фторопласт 4 МБ (марка А, ОСТ 6-05-400-78, содержание влаги 38%). Для обеспечения устойчивого функционирования ТЧЭ в производственных условиях в их состав при необходимости вводили глицерин. Полученные ТЧЭ при хранении в герметичной упаковке без доступа агрессивных сред сохраняют свои реактивные свойства от нескольких суток до года. Составы полученных ТЧЭ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Составы твердотельных чувствительных элементов

Наименование ТЧЭ	Состав	
	Компоненты	Масс. %
ТЧЭ-СН ₂ О	Ацетилацетон	0,1-0,3
	Ацетат аммония	0,09-0,15
	Уксусная кислота	0,5
	Вода	5-10
	Матрица	остальное
ТЧЭ-NH ₃	Ацетилацетон	0,08-0,3
	Формальдегид	0,08-0,12
	Уксусная кислота	0,5
	Гидроксид натрия	0,05
	Вода	5-10
Матрица	остальное	
ТЧЭ-НН	Ализарин-комплексон	0,003-0,019
	Лантан азотнокислый	0,072
	Ацетатный буферный раствор	0,6-0,8
	Глицерин	44
	Вода	1-3
Матрица	остальное	
ТЧЭ-НСl	Дифенилкарбазон	0,6-2,0
	Нитрат ртути (II) в пересчете на ртуть	0,2-0,3
	Матрица (целлюлоза+фторопласт (1:1))	остальное
ТЧЭ-СН ₃ СООН	Нейтральный красный	0,3-0,5
	Глицерин	35
	Гидроксид натрия	0,1-0,2
	Вода	2-4
Матрица	остальное	
ТЧЭ-NaOH	Бромфеноловый синий	1-1,8
	Глицерин	30-35
	Вода	2-5
	Матрица	остальное
ТЧЭ-NO ₂	Сульфаниловая кислота	0,4
	N,N-диметиланилин	0,4
	Глицерин	20
	Вода	2-5
	Щавелевая кислота	5
Матрица	остальное	

С использованием аттестованных элементов формирования газовых потоков типа «Вихрь», «Микрогаз», УЛПГС производства АО «НПО Химвавтоматика» (г. Москва) получены градуировочные зависимости, которые имеют вид полинома второй степени в случае формальдегида и аммиака, и линейны в определенном диапазоне содержания для других выбранных соединений. Аналитические сигналы – коэффициент диффузного отражения (R) измеряли на колориметре «Пульсар» (Чирчикское ОКБА «Химвавтоматика»), интенсивность люминесценции (I_{lum}) – на флуориметре ЭКО-02 (Барнаульское ОКБА «Химвавтоматика»), оптическую плотность (A) – на спектрофотометре СФ-46. Для контроля содержания газов в модельных смесях использовали известные методики.

Методики определения

Проведенные исследования послужили основой для разработки сорбционно-спектроскопических методик определения ряда приоритетных загрязнителей воздуха рабочей зоны. Характеристики методик приведены в табл.3. В соответствии с требованиями к анализу воздуха рабочей зоны методики обеспечивают определение веществ в анализируемом воздухе на уровне 0,5 ПДК и выше в присутствии сопутствующих примесей с суммарной погрешностью, не превышающей $\pm 25\%$. В табл. 4 приведены результаты определения загрязнителей в модельных воздушных смесях. Как видно из табл. 4, получены правильные и достаточно воспроизводимые результаты. Причем, применение вращающегося ТЧЭ-НС1 улучшает воспроизводимость аналитических определений.

Разработанные методики успешно апробированы на реальных объектах – Производственном объединении Сосновоборский машиностроительный завод, Канском хлопчатобумажном комбинате (табл. 5) и в Центре государственного санитарно-эпидемиологического надзора в Красноярском крае (акты апробации).

Основными достоинствами разработанных методик по сравнению с используемыми в системе Минздрава России являются экспрессность (время анализа, как правило, не превышает 20 мин, объем анализируемого воздуха составляет несколько литров), экономичность, простота, возможность как инструментальной, так и визуальной индикации аналитического сигнала. Методики реализуются на серийно выпускаемых приборах.

Таблица 3

Характеристики методик определения загрязнителей
воздуха рабочей зоны

СДО - спектроскопия диффузного отражения; ЛС - люминесцентная спектроскопия; ТС - твердофазная спектрофотометрия

Определяемое соединение	Метод определения	Диапазон определяемых содержаний, мг/м ³ (ПДК)	Суммарная погрешность определения, %	Соединения, не мешающие определению, мг/м ³
1	2	3	4	5
формальдегид	ЛС	0,2 - 15 (0,4 - 30)	21	Фенол до 5; NH ₃ , HF, SO ₂ , H ₂ S, до 10; C ₂ H ₅ OH, CH ₃ COOH до 50
NH ₃	ЛС	4 - 100 (0,2 - 5)	23	Фенол до 10, NO _x до 30; SO ₂ , HCl до 50; HF до 100
HF	СДО	0,1 - 1 (0,2 - 20)	21	HCl, H ₃ PO ₄ , SO _x , CO, CO ₂ до 10
HCl	СДО	0,4 - 16 (0,1 - 3)	21	NO ₂ , SO ₂ до 2; Cl ₂ до 10; H ₂ S до 100, CO
CH ₃ COOH	СДО	2,5 - 25 (0,5-5)	21	NO _x , NH ₃ , SO ₂ до 3; HF до 5; H ₂ S, Cl ₂ O, фенол до 50
оксиды азота	ТС	1 - 10 (0,5 - 5)	20	H ₂ S до 10; Cl ₂ O, SO ₂ до 20; HF, NH ₃ , HCl до 50
Аэрозоли сильных оснований	СДО	0,25 - 2,5 (0,5 - 5)	22	C ₂ H ₅ OH, CO, CO ₂ , ацетон до 5

Результаты определения загрязнителей
в модельных воздушных смесях
(n=5; P=0,95)

Определяемый компонент	Содержание, мг/м ³		S _r	$\pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$	ε, %
	Введено	Найдено			
NH ₃	10	9	0,13	2	-10
	20	21	0,08	2	+5
	60	58	0,06	4	-3
HF	0,1	0,11	0,08	0,01	+10
	0,5	0,48	0,08	0,05	-4
	1,0	0,94	0,06	0,07	-6
CH ₃ COOH	2,5	2,3	0,01	0,3	-8
	15	16	0,05	1	+7
	25	26	0,04	1	+4
Аэрозоли сильных оснований	0,6	0,56	0,07	0,05	-7
	2,0	2,1	0,05	0,1	+5
	5,0	4,8	0,04	0,2	-4
Формальдегид	0,15	0,17	0,08	0,03	+9
	2,0	2,2	0,07	0,2	+5
	15	14,5	0,04	1,2	-9
Оксиды азота	0,7	0,76	0,04	0,07	+9
	2,0	2,1	0,04	0,2	+5
	6,5	5,9	0,01	0,3	-9
HCl	0,15	0,17(0,14)*	0,15(0,12)*	0,03(0,02)*	+13(-7)*
	2,2	2,1(2,2)*	0,08(0,04)*	0,2(0,1)*	-5(0)*
	15	14,5(14,6)*	0,07(0,03)*	1,3(0,6)*	-3(-3)*

* - вращающийся ТЧЭ

Таблица 5

Результаты определения приоритетных загрязнителей воздуха рабочей зоны стержневого отделения Производственного объединения Сосновоборский машиностроительный завод (ПО СМЗ) и Канского хлопчатобумажного комбината (КХБК)
(n=5; P=0,95)

Объект анализа	Определяемое соединение	Найдено, $\bar{x} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$, мг/м ³	
		Контрольным методом	Сорбционно-спектрометрическим методом
ПО СМЗ	Формальдегид	2,0±0,1	2,43±0,05
	Оксиды азота	3,75±0,09	3,99±0,05
		6,25±0,05	6,30±0,02
		12,72±0,08	12,70±0,05
КХБК	HCl	0,9±0,1	1,10±0,03
		9,7±0,5	9,02±0,09
	CH ₃ COOH	5,3±0,1	5,7±0,1
		12,1±0,5	11,8±0,1
	Аэрозоли сильных оснований	5,3±0,7	5,7±0,1
		12,1±0,5	11,8±0,1

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Изучены особенности взаимодействия газообразного компонента с поверхностью твердотельного чувствительного элемента (ТЧЭ). Обнаружен эффект увеличения амплитуды измеряемого аналитического сигнала при использовании вращающегося ТЧЭ, что в конечном итоге приводит к увеличению чувствительности и экспрессности аналитических измерений.

На примере кислотно-основных индикаторов изучены основные особенности сорбции органических реагентов на целлюлозах и кремнеземах. Установлено сходство спектральных и термодинамических характеристик образующихся соединений в растворах и на поверхности сорбентов.

С учетом литературных данных и проведенных нами исследований выбраны адекватные поставленным задачам аналитические реакции.

Изучено влияние различных факторов (влажности, температуры, размера частиц сорбентов) на формирование аналитического сигнала на поверхности ТЧЭ.

Разработаны рецептуры ТЧЭ и получены градуировочные зависимости аналитического сигнала от содержания выбранных компонентов в воздухе

Разработаны методики сорбционно-спектроскопического определения хлороводорода, фтороводорода, аэрозолей сильных оснований, уксусной кислоты методом спектроскопии диффузного отражения; аммиака и формальдегида методом люминесцентной спектроскопии, оксидов азота методом твердофазной спектрофотометрии.

Методики прошли успешную апробацию на Канском хлопчатобумажном комбинате, Сосновоборском машиностроительном заводе и Центре госстандизадизора в Красноярском крае

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

1. (Н.А. Козель) Н.А. Приходько, С.В. Качин, О.П. Калякина, О.И. Кононова, С.А. Сагалаков Сорбционно-спектроскопическое определение некоторых загрязнителей воздуха с использованием модифицированных целлюлоз//Тез. докл. Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-96". Краснодар. 1996. С. 292.
2. С.В. Качин, Н.А. Приходько, О.Н. Кононова. Аналитический контроль объектов окружающей среды. Метод. указания. Ч.3. Анализ воздуха. Красноярск. КрасГУ. 1997. 44 с.
3. С.В. Качин, Е.В. Фоменко, Н.А. Приходько, А.А. Попов. Индикаторный состав для определения фтористого водорода в газовой фазе. Патент РФ №2078343 от 27.04.97 г.
4. С.В. Качин, Н.А. Приходько, А.А. Попов. Индикаторный состав для определения уксусной кислоты в газовой фазе. Патент РФ № 2099701 от 20.12.1997 г.
5. S.V. Kachin, O.N. Kononova, A.G. Kholmogorov, O.P. Kalyakina, N.A. Prikhodko, S.A. Sagalakov, N.V. Fedorova. The Development of Analytical Systems in Solid-phase Spectroscopy. The Fourth Asian Conference on Analytical Sciences. "ASIANALYSIS-IV". Fukuoka, Japan. 1997. IP17.
6. Качин С.В., Калякина О.П., Кононова О.Н., Приходько Н.А., Холмогоров А.Г. Твердофазная колориметрия. Учебное пособие. Красноярск, КрасГУ. 1997. 103 с.
7. Н.А. Приходько, С.В. Качин, А.А. Попов. Индикаторный состав для определения аэрозолей сильных оснований в газовой фазе. Патент РФ №2114429 от 27.06.98 г.
8. S.V. Kachin, O.N. Kononova, N.A. Prikhodko and S.A. Sagalakov. Determination of Some Air Pollutants by Solid-Phase Spectroscopy Methods// Ecological Congress. Int. Journal. Vol. 2. №1. 1998. P. 5-9.
9. Н.А. Приходько, С.В. Качин, С.А. Сагалаков. Использование методов регулируемой конвекции в сорбционно-спектроскопическом анализе газов//Тез. докл. VII Всероссийской конференции "Органические реагенты в аналитической химии". Саратов, 1999. С.23.