



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004134008/04, 22.11.2004

(24) Дата начала действия патента: 22.11.2004

(45) Опубликовано: 10.12.2005 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ДМИТРИЕВ Т.М., КАЗНИНА Н.И., ПИНИГИНА Н.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. - М.: Химия, 1989, 368 с. SU 1331262 A1, 27.12.1995. SU 1396017 A1, 15.05.1988. SU 1732241 A1, 07.05.1992. СИДОРЕНКО Г.Н., ДМИТРИЕВ И.А. Унифицированные методы определения атмосферных загрязнений. Сборник СЭВ. - М.: издательство института(см. прод.)

Адрес для переписки:

394000, г.Воронеж, пр-кт Революции, 19,  
ВГТА, отдел СМП

(72) Автор(ы):

Смагина Н.Н. (RU),  
Коренман Я.И. (RU),  
Кучменко Т.А. (RU)

(73) Патентообладатель(ли):

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
"Воронежская государственная  
технологическая академия" (RU)

RU 2 265 834 C1

## (54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРОВ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии органических соединений и может быть применено для детектирования паров муравьиной кислоты в воздухе рабочей зоны в кожевенной промышленности. Способ определения паров муравьиной кислоты в воздухе рабочей зоны, включает отбор пробы, подготовку установки к работе, детектирование с регистрацией аналитического сигнала и расчет концентрации муравьиной кислоты по градуировочному графику, при этом отобранную пробу вводят в ячейку детектирования с пьезокварцевым резонатором, электроды которого предварительно модифицированы ацетоновым раствором сорбента дициклобензо-18-краун-6, так, чтобы масса пленки после удаления растворителя составляла 20-30 мкг, регистрацию аналитического сигнала

осуществляют в виде отклика модифицированных электродов пьезокварцевого резонатора через 15 с после введения пробы в ячейку детектирования, а расчет концентрации муравьиной кислоты производят по уравнению  $\Delta F = 1,75 \cdot C_m$ , где  $\Delta F$  - отклик модифицированного пьезокварцевого резонатора, Гц;  $C_m$  - концентрация муравьиной кислоты в пробе воздуха, мг/м<sup>3</sup>. Способ определения паров муравьиной кислоты в воздухе рабочей зоны позволяет: исключить стадию пробоподготовки; сократить время анализа с 7-9 ч до 35-50 мин (с учетом времени, затрачиваемого на модификацию электродов и последующую регенерацию ячейки детектирования); вдвое увеличить число анализов без замены сорбента; снизить время, необходимое для восстановления сорбента, до 10-15 мин; снизить погрешность определения с 25 до 14%. 2 табл.

(56) (продолжение):

общей и коммунальной гигиены им. А.И.Сысина, 1970. ПЕРЕГУД Е.А., БЫХОВСКАЯ М.С., ГЕРНЕТ Е.В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. - М.: Химия, 1970, с.200-202.

RU 2 265 834 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 265 834** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **G 01 N 30/00, 31/00, C 07 C**  
**53/02**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2004134008/04, 22.11.2004**

(24) Effective date for property rights: **22.11.2004**

(45) Date of publication: **10.12.2005 Bull. 34**

Mail address:

**394000, g.Voronezh, pr-kt Revoljutsii, 19,  
VGTA, otdel SMP**

(72) Inventor(s):

**Smagina N.N. (RU),  
Korenman Ja.I. (RU),  
Kuchmenko T.A. (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie  
vysshego professional'nogo obrazovanija  
"Voronezhskaja gosudarstvennaja  
tehnologicheskaja akademija" (RU)**

(54) **METHOD OF DETERMINING FORMIC ACID VAPORS IN WORKING ZONE AIR**

(57) Abstract:

FIELD: analytical methods in leather industry.

SUBSTANCE: method comprises sampling, preparation of installation, and detection with registration of analytical signal followed by calculation of formic acid concentration according to calibration graph. More specifically, sample is introduced into detection cell provided with quartz piezoelectric resonator whose electrodes were preliminarily modified with acetone solution of sorbent dicyclobenzo-18-crown-6 so that mass of film after removal of solvent were 20-30  $\mu\text{g}$ . Registration of analytical signal is executed in the form of response of modified electrodes of piezoelectric resonator 15 sec after introduction of sample into detection cell.

Calculation of formic acid concentration is performed in terms of following formula:  $\Delta F = 1.75C_m$  wherein  $\Delta F$  is response of modified quartz piezoelectric resonator, Hz, and  $C_m$  is concentration of formic acid in air sample,  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Implementation of proposed method brings about following advantages: sample treatment stage is eliminated; sample assay time is reduced from 7-9 h to 35-50 min (time required by modification of electrodes and subsequent regeneration of detection cell included); number of assays carried out without replacement of sorbent is twice increased; and determination error is lowered from 25 to 14%.

EFFECT: enhanced determination efficiency.  
2 tbl, 3 ex

RU 2 2 6 5 8 3 4 C 1

RU 2 2 6 5 8 3 4 C 1

Изобретение относится к аналитической химии органических соединений и может быть применено для определения паров муравьиной кислоты в воздухе рабочей зоны предприятий кожевенной промышленности.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является способ определения паров муравьиной кислоты в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии [Т.М.Дмитриев, Н.И.Казнина, И.А.Пинигина. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. - М.: Химия, 1989, 368 с.], включающий отбор пробы, пробоподготовку, подготовку газохроматографической колонки к анализу и детектирование. Предельно допустимая концентрация муравьиной кислоты в воздухе рабочей зоны ПДК<sub>рз</sub> = 1 мг/м<sup>3</sup>. В качестве неподвижной фазы (НФ) используют полиэтиленгликоль - 4000, продолжительность анализа с подготовкой хроматографической колонки 7-9 ч, подготовка пробы воздуха занимает 30 мин, погрешность измерения ±25%.

Недостатками способа являются длительность пробоподготовки, кратковременность "жизни" колонок с НФ вследствие активной сорбции полярных кислот, сложность аппаратного оформления, необходимость высокой квалификации обслуживающего персонала.

Технической задачей изобретения является определение паров муравьиной кислоты в воздухе рабочей зоны на уровне предельно допустимой концентрации, исключение стадии пробоподготовки, интенсификация процесса определения паров муравьиной кислоты, увеличение числа анализов без замены сорбента, снижение времени, необходимого для регенерации сорбента, снижение погрешности определения.

Поставленная техническая задача достигается тем, что в способе определения паров муравьиной кислоты в воздухе рабочей зоны, включающем отбор пробы, подготовку установки к работе, детектирование с регистрацией аналитического сигнала и расчет концентрации муравьиной кислоты по градуировочному графику, новым является то, что отобранную пробу вводят в ячейку детектирования с пьезокварцевым резонатором, электроды которого предварительно модифицированы ацетоновым раствором сорбента дициклобензо-18-краун-6, так, чтобы масса пленки после удаления растворителя составляла 20-30 мкг, регистрацию аналитического сигнала осуществляют в виде отклика модифицированных электродов пьезокварцевого резонатора через 15 с после введения пробы в ячейку детектирования, а расчет концентрации муравьиной кислоты производят по уравнению

$$\Delta F = 1,75 \cdot C_m,$$

где  $\Delta F$  - отклик модифицированного пьезокварцевого резонатора, Гц;

$C_m$  - концентрация муравьиной кислоты в пробе воздуха, мг/м<sup>3</sup>.

Технический результат по предлагаемому способу достигается за счет применения в качестве модификатора электрода пьезокварцевого резонатора пленки дициклобензо-18-краун-6, нанесенной из ацетонового раствора, проявляющей сорбционное сродство к муравьиной кислоте, что позволяет определять микроколичества паров муравьиной кислоты в анализируемой пробе воздуха, нанесение оптимальной массы пленки сорбента (20-30 мкг) на пьезорезонатор способствует достижению наибольшей чувствительности пьезосенсора к парам кислоты и снижению погрешности определения.

Способ определения паров муравьиной кислоты в воздухе рабочей зоны осуществляется по следующей методике.

1) Пробоотбор. Анализируемый воздух, содержащий муравьиную кислоту, отбирают шприцем объемом 10 см<sup>3</sup>.

2) Подготовка сенсора. На обе стороны алюминиевого электрода (диаметр 5 мм, площадь 0,2 см<sup>2</sup>) пьезокварцевого резонатора (срез АТ, плотность кварца 2600 кг/м<sup>3</sup>) с собственной частотой 10 МГц наносят микрошприцем раствор сорбента в ацетоне так, чтобы после испарения растворителя в сушильном шкафу в течение 20-30 мин при 50°С масса пленки составляла 20-30 мкг.

3) Определение муравьиной кислоты. Сенсор помещают в ячейку детектирования с

инжекторным вводом пробы. Выдерживают его 3 мин для установления стабильного нулевого сигнала  $F^0$ . Затем в ячейку детектирования шприцем вводят  $10 \text{ см}^3$  воздуха, содержащего пары муравьиной кислоты на уровне ПДК<sub>рз</sub>. Фиксируют частоту колебаний пьезокварцевого резонатора  $F$  через 15 с после ввода пробы. По разности  $F^0 - F$

5 рассчитывают отклик сенсора  $\Delta F$  и строят градуировочный график зависимости  $\Delta F$  от концентрации муравьиной кислоты в воздухе в области малых концентраций, по уравнению которого находят содержание муравьиной кислоты в анализируемой пробе воздуха

$$\Delta F = 1,75 \cdot C_m,$$

где  $\Delta F$  - отклик модифицированного пьезокварцевого резонатора, Гц;

10  $C_m$  - концентрация муравьиной кислоты в пробе воздуха, мг/м<sup>3</sup>.

Продолжительность анализа с пробоотбором по полной схеме с предварительной модификацией электродов и последующей регенерацией ячейки детектирования  $\tau_{ан} = 35-50$  мин.

15 Число анализов без обновления покрытий пьезорезонаторов 300.

Время, необходимое для восстановления сорбента,  $\tau = 10-15$  мин.

Погрешность определения паров муравьиной кислоты в воздухе  $\Delta = \pm 14\%$ .

Примеры осуществления способа

Пример 1

20 На обе стороны электрода пьезорезонатора микрошприцем наносят раствор дициклобензо-18-краун-6 в ацетоне так, чтобы масса пленки после удаления растворителя в сушильном шкафу в течение 25 мин при 50°C составляла 20 мкг. После сушки сенсор помещают в ячейку детектирования с инжекторным вводом пробы, выдерживают в течение 3 мин для установления нулевого сигнала, вводят шприцем анализируемую пробу воздуха

25 объемом  $10 \text{ см}^3$  и фиксируют отклик резонатора через 15 с после ввода пробы. По отклику сенсора  $\Delta F = F^0 - F$  и уравнению градуировочного графика  $\Delta F = 1,75 \cdot C_m$  рассчитывают содержание муравьиной кислоты в пробе воздуха. Способ осуществим.

Продолжительность анализа с пробоотбором по полной схеме с предварительной модификацией электродов и регенерацией ячейки детектирования  $\tau_{ан} = 35-50$  мин.

30 Число анализов без обновления покрытий пьезорезонаторов - 300.

Время, необходимое для восстановления сорбента,  $\tau = 10-15$  мин.

Погрешность определения паров муравьиной кислоты в воздухе  $\Delta = \pm 14\%$ .

Результаты анализа представлены в табл. 1.

Пример 2

35 На обе стороны электрода резонатора микрошприцем наносят раствор дициклобензо-18-краун-6 в ацетоне так, чтобы масса пленки после удаления растворителя в сушильном шкафу (25 мин, 50°C) составляла 30 мкг. Далее анализируют, как указано в примере 1. Способ осуществим. Результаты приведены в табл. 1.

Пример 3

40 На обе стороны электрода резонатора микрошприцем наносят другой модификатор - раствор поливинилпирролидона в ацетоне так, чтобы масса пленки после удаления растворителя в сушильном шкафу (25 мин, 50°C) составляла 20 мкг. Далее анализируют, как указано в примере 1. Способ неосуществим, так как отклик сенсора находится на уровне шумов. Результаты приведены в табл. 1.

45 Некоторые характеристики заявляемого способа и прототипа сопоставлены в табл. 2.

Из примеров 1-3 и табл. 1 и 2 следует, что положительный эффект по предлагаемому способу достигается при массе сорбента (дициклобензо-18-краун-6) 20-30 мкг (пример 1). При уменьшении или увеличении массы сорбента снижается чувствительность пьезосенсора по отношению к парам муравьиной кислоты, возрастает погрешность

50 определения. Применение других модификаторов (пример 3) не позволяет определять пары муравьиной кислоты в воздухе рабочей зоны.

Таким образом, предлагаемый способ определения паров муравьиной кислоты в воздухе рабочей зоны по сравнению с прототипом позволяет:

- 1) исключить стадию пробоподготовки;
- 2) сократить время анализа с 7-9 ч до 35-50 мин (с учетом времени, затраченного на модификацию электродов и последующую регенерацию ячейки детектирования);
- 3) вдвое увеличить число анализов без замены сорбента;
- 4) сократить время, необходимое для восстановления сорбента до 10-15 мин;
- 5) снизить погрешность определения с 25 до 14%.

Таблица 1

Примеры осуществления способа определения паров муравьиной кислоты в воздухе рабочей зоны

Номер примера	Модификатор	Масса модификатора m, мкг	Аналитический сигнал, Гц	Время опроса $\tau_c$ , С	Время регенерации $\tau_d$ , с	Погрешность определения, %	Реализация способа
1	дицило-бензо-18-краун-6	20	45	15	120-180	10,2	осуществим
2	дицило-бензо-18-краун-6	30	75	15	120-180	12,8	осуществим
3	Поливинилпирролидон	20	-	-	-	-	неосуществим

-) аналитический сигнал отсутствует

Таблица 2

Сравнение прототипа и предлагаемого способа

Критерий	Прототип	Предлагаемый способ
Пробоподготовка	необходима	исключена
Продолжительность анализа	7-9 ч	30-45 мин
Число анализов без изменения сорбентов	150	300
Время, необходимое для восстановления сорбента	24 ч	10-15 мин
Погрешность определения	$\pm 25\%$	$\pm 13\%$

#### Формула изобретения

Способ определения паров муравьиной кислоты в воздухе рабочей зоны, включающий отбор пробы, подготовку установки к работе, детектирование с регистрацией аналитического сигнала и расчет концентрации муравьиной кислоты по градуировочному графику, отличающийся тем, что отобранную пробу вводят в ячейку детектирования с пьезокварцевым резонатором, электроды которого предварительно модифицированы ацетоновым раствором сорбента дициклобензо-18-краун-6 так, чтобы масса пленки после удаления растворителя составляла 20-30 мкг, регистрацию аналитического сигнала осуществляют в виде отклика модифицированных электродов пьезокварцевого резонатора через 15 с после введения пробы в ячейку детектирования, а расчет концентрации муравьиной кислоты производят по уравнению

$$\Delta F = 1,75 \cdot C_m,$$

где  $\Delta F$  - отклик модифицированного пьезокварцевого резонатора, Гц;

$C_m$  - концентрация муравьиной кислоты в пробе воздуха, мг/м<sup>3</sup>.