

Vladimír PITSCHMANN*, Zbyněk KOBLIHA**, Emil HALÁMEK***

DETEKČNÍ TRUBIČKA KE ZJIŠŤOVÁNÍ FORMALDEHYDU V OVZDUŠÍ

DETECTOR TUBE FOR DETERMINATION OF FORMALDEHYDE IN AIR

Abstrakt

Je popsána příprava, konstrukce a vlastnosti detekční trubičky ke zjišťování formaldehydu v ovzduší. Indikační náplň detekční trubičky obsahuje silikagel, který je nasycen floroglucinolem rozpuštěným v koncentrované kyselině chloristé. Vyhodnocování je vizuální na základě délky vybarvené zóny, která je úměrná koncentraci formaldehydu v ovzduší. Rozsah měření je 2 až 60 mg.m⁻³. Trubička je vhodná pro použití v polních podmínkách a při mimořádných situacích spojených s únikem formaldehydu do prostředí. Je kompatibilní s chemickými průkazníky zavedenými v Armádě ČR a v Hasičském záchranném sboru.

Abstrakt

The preparation, design and properties of a detection tube designed for the determination of formaldehyde in air are described. The indicating filling of the detection tube contains silica gel that is saturated with phloroglucinol dissolved in concentrated oxychlorine acid. Evaluation is visual, on the basis of the length of a coloured zone that is proportional to the concentration of formaldehyde in air. The range of measurement is from 2 to 60 mg.m⁻³. The tube is suitable for using in field conditions and in extraordinary situations associated with a release of formaldehyde into the environment. It is compatible with chemical detectors introduced in the Army of the Czech Republic and in the Fire and Rescue Service.

Key words: detector tube, formaldehyde, phloroglucinol, perchloric acid

Úvod

Formaldehyd (HCHO) je důležitá průmyslová chemikálie a významná průmyslová toxická látka, která se vyznačuje silnými dráždivými účinky a je velmi pravděpodobně i kancerogenní. Z těchto důvodů je jeho analýze v ovzduší věnována u nás i ve světě vysoká

* Ing., CSc., Oritest spol. s r.o., Na Bělidle 21, 150 00 Praha 5, e-mail: pitschmann@oritest.cz

** prof. Ing., CSc., Universita obrany, Ústav ochrany proti zbraním hromadného ničení, Víta Nejedlého 691, 682 03 Vyškov, e-mail: Zbynek.Kobliha@unob.cz;

*** prof. Ing., CSc., Universita obrany, Ústav ochrany proti zbraním hromadného ničení, Víta Nejedlého 691, 682 03 Vyškov Emil.Halamek@unob.cz

pozornost [1]. Ke stanovení koncentrace HCHO v ovzduší a k monitorování pracovního nebo venkovního prostředí se kromě instrumentálních metod využívá celá řada plynových detektorů a analyzátorů založených na fyzikálním, fyzikálně-chemickém nebo chemickém principu [2-4]. V systému těchto technických prostředků si dosud udržují důležité postavení i jednoduché detektory typu detekčních trubiček, které využívají reakci HCHO s některými chemickými činidly za vzniku charakteristicky zbarvených produktů. Jedna z klasických chemických metod kontroly HCHO v ovzduší je založená na jeho kondenzaci s aromatickými sloučeninami, která v prostředí koncentrované kyseliny sírové vede v důsledku dehydratačních reakcí ke vzniku barevných chinoidních produktů. Na principu kondenzace HCHO s aromatickými sloučeninami bylo popsáno několik variant detekčních trubiček. Jedna z variant obsahuje indikační vrstvu nasycenou koncentrovanou kyselinou sírovou a ampulku, která je naplněna xylenem

Ampulka se po odběru kontaminovaného vzduchu rozdrtí a páry xyleny prostupují indikační vrstvou, na níž v přítomnosti HCHO vzniká charakteristické růžové zbarvení [5]. V jiném provedení je xylen ukotven na parafinu zataveném v ampulce, případně může být obsažen ve speciální sorpční vrstvě, která je umístěna v předřazené trubici [6].

Na obdobném kondenzačním reakčním principu je zkonstruovaná detekční trubička s obsahem silikagelu impregnovaného 2-naftolem rozpuštěným v koncentrované kyselině sírové [7]. Jiné řešení indikační náplně je založeno na tom, že 2-naftol je nahrazen floroglucinolem (1,3,5-trihydroxybenzen, benzentri-1,3,5-ol), který v prostředí kyseliny sírové poskytuje s formaldehydem oranžové zbarvení [8, 9].

Nevýhodou konstrukce detekčních trubiček s ampulkou je obecně jejich nižší uživatelský komfort. U ostatních směsných činidel na HCHO připravených s použitím koncentrované kyseliny sírové je nutné vzít v úvahu jejich nízkou stabilitu a životnost při skladování. Tato nevýhoda vyplývá zejména ze silných dehydratačních a dehydrogenačních vlastností koncentrované kyseliny sírové, která tak postupně degraduje použité komponenty směsných činidel. Proto se v detekčních trubičkách používají i jiné principy. Příkladem je trubička založená na reakci HCHO s hydroxylamin fosfátem za vzniku kyseliny fosforečné, jejíž přítomnost je indikována acidobazickým indikátorem s barevným přechodem žlutá – červená [10].

Ve výbavě Hasičského záchranného sboru a ve výzbroji Armády ČR je chemický průkazník CHP-71, který je vybavený detekčními trubičkami ke zjištění přítomnosti bojových chemických látek v ovzduší. Ke zvýšení jeho užitečných vlastností byla vyvinuta také celá řada detekčních trubiček ke zjišťování nejvýznamnějších průmyslových toxických látek [11]. K detekci HCHO je určena detekční trubička TT-010, která obsahuje indikační vrstvu nasycenou 4-amino-3-hydrazino-5-sulfanyl-1,2,4-triazolem (Purpald®) a skleněnou ampulku s nasyceným roztokem chloristanu sodného v 10% hydroxidu sodném [12]. Tato trubička poskytuje s HCHO fialové tetrazinové barvivo. Ostatní na trhu dostupné komerční detekční trubičky (tabulka 1) se pro zavedený chemický průkazník nehodí, protože mají větší rozměry a vyšší odpor, tlakovou ztrátu.

Tabulka 1. Přehled dostupných komerčně vyráběných detekčních trubiček ke zjišťování HCHO v ovzduší.

<i>Trubička</i>	<i>Měřicí rozsah (ppm)</i>	<i>Princip, činidlo</i>	<i>Délka/průměr (mm)</i>
0,2/a Dräger	0,2-5	Xylen, H ₂ SO ₄	124/7
2/a Dräger	2-40	Xylen, H ₂ SO ₄	124/7
0,1 Auer	0,15-10	Hydroxylamin fosfát, indikátor	120/7
No.91M Gastec	8-6400	Hydroxylamin fosfát, indikátor	
No.91L Gastec	0,1-40	Hydroxylamin fosfát, indikátor	140/5
No.91LL Gastec	0,05-1	Hydroxylamin fosfát, indikátor	
TT-010 Oritest	0,5 mg.m ⁻³ (det. limit)	Purpald®, NaOH	100/6

Cílem článku je popsat přípravu, konstrukci a vlastnosti nově vyvinuté detekční trubičky ke zjišťování HCHO v ovzduší. Prostředek je založen na kondenzaci HCHO s aromatickými sloučeninami, kdy známé reakční schéma s floroglucinolem bylo modifikováno náhradou používané koncentrované kyseliny sírové za kyselinu chloristou. Tato detekční trubička je konstrukčně a svými vlastnostmi vhodná pro chemický průkazník.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Chemikálie a zařízení

Pro přípravu indikační náplně byly použity tyto chemikálie: floroglucinol dihydrát, kyselina chloristá 70% (obě Sigma-Aldrich, čistota minimálně p.a.). Jako nosič byl použit silikagel (Grace, Německo) o zrnění 0,5-0,6 mm s měrným povrchem 200 m².g⁻¹ a 120% sorpční kapacitou (H₂O). Silikagel byl čištěn varem s kyselinou chlorovodíkovou a aktivován v sušárně při 130 °C. Pro přípravu ochranné náplně byl použit silikagel stejné kvality a chlorid vápenatý bezvodý (Sigma-Aldrich, 96 %). Jako zkušební látka byl použit 37% roztok HCHO ve vodě.

Skleněné obalové trubice o vnitřním průměru 5 mm, těsnící prvky a rozvodová tělíska dodala společnost Tejas (Jablonec, ČR), která také vyrobila potřebný počet detekčních trubiček pro testování. Kalibrace a srovnávací testy detekčních trubiček probíhaly na Univerzitě obrany Brno, pracovišti Ústavu ochrany proti zbraním hromadného ničení ve Vyškově, s využitím zkušební komory o objemu 617 dm³. K testování navržených detekčních trubiček byl použit chemický průkazník CHP-71 s připojeným průtokoměrem. K analytické kontrole koncentrace HCHO ve zkušební komoře byla použita pumpa BOC Edwards typ XDS 10-C a spektrofotometr Helios- α Unicam (všechno UK). Ke srovnávacím testům byly použity detekční trubičky Dräger (typ 0,2/a, typ 2/a) s nasávacím zařízením Accuro 2000 a detekční trubičky Gastec (typ No. 91L) s ruční pumpičkou GV-100S.

Pracovní postupy

Příprava detekční trubičky

Silikagel byl impregnován 1% roztokem floroglucinolu v 70% kyselině chloristé. Na 100 g silikagelu bylo spotřebováno 50 ml impregnačního roztoku, který byl přidáván

postupně po malých dávkách za neustálého míchání směsi do sypkého stavu. Světložlutě zbarvená náplň byla skladována v hermeticky uzavřené skleněné nádobě a chráněna před přímým slunečním světlem.

Ochranná náplň byla připravena impregnací silikagelu nasyceným vodným roztokem chloridu vápenatého. Na 100 g silikagelu bylo použito 100 ml impregnačního roztoku. Získaná hmota byla sušena v sušárně při teplotě 110 °C do zbytkové vlhkosti maximálně 2 %.

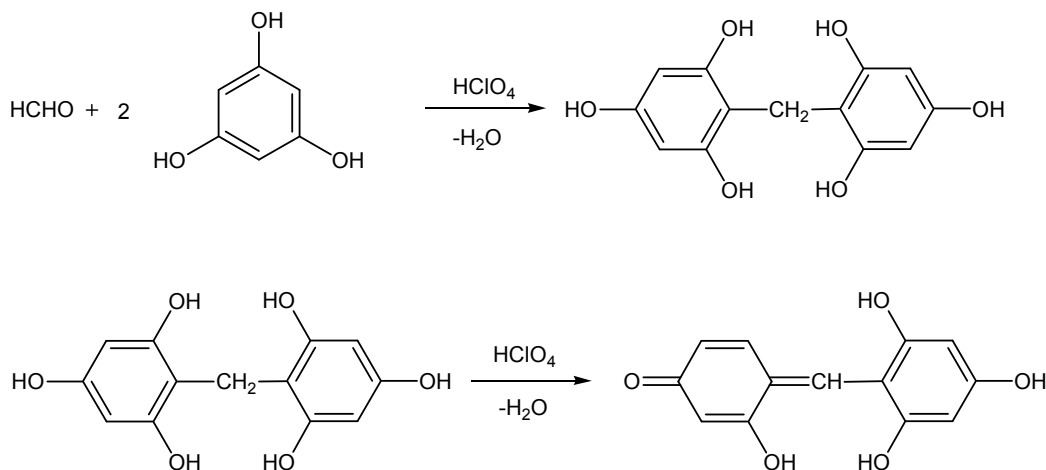
Do skleněné trubice byla nasypána indikační náplň o optimální výšce 20 mm a ochranná náplň vysoká 10 mm. Obě náplně byly vzájemně odděleny a proti pohybu a přesypání zajištěny inertními a průtok vzduchu umožňujícími skleněnými hranolky a zátkami z nerezavějící oceli. Skleněná trubice byla na závěr hermeticky uzavřena zatavením.

Testování detekčních trubiček

Kalibrace detekčních trubiček a jejich porovnání se známými prostředky bylo provedeno ve zkušební komoře, v níž byly připraveny různé koncentrace HCHO. Zkušební plyn byl generován zahříváním odměřeného množství vodného roztoku formaldehydu na topném tělese při teplotě 60 °C. Skutečná koncentrace plynného HCHO v komoře byla stanovena spektrofotometricky metodou založenou na kondenzaci s acetylacetonem [13]. Při testování detekčních trubiček byl kontaminovaný vzduch odebírán chemickým průkazníkem s rychlostí průtoku 1 l.min⁻¹. Délka a intenzita zbarvení indikační vrstvy byla vyhodnocena vizuálně. Současně byly provedeny srovnávací testy s vybranými komerčně vyráběnými detekčními trubičkami.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Řadou předběžných pokusů bylo zjištěno, že činidla, jejichž účinek je založen na kondenzaci aromatických sloučenin s HCHO, lze významným způsobem upravit náhradou koncentrované kyseliny sírové 70% kyselinou chloristou. Činidla s kyselinou chloristou jsou při zachování svých analytických vlastností stabilnější. Ukázalo se, že jsou vhodná také k přípravě náplní do detekčních trubiček ke zjišťování HCHO v ovzduší. Možnosti aplikace kyseliny chloristé byly ověřeny na systému silikagel - floroglucinol – kyselina chloristá, který v přítomnosti plynného HCHO poskytuje charakteristické oranžové zbarvení způsobené vznikem chinoidní formy bis(2,4,6-trihydroxyfenyl)methanu podle reakčního schématu:



Způsob vyhodnocení

Oranžové zabarvení na indikační náplni se objevuje prakticky okamžitě. Způsob vyhodnocení je založen na odečtu délky barevné zóny indikační náplně, která je úměrná koncentraci HCHO v ovzduší. Čelo barevné zóny, rozhraní mezi zreagovanou a nezreagovanou indikační náplní, je výrazné. Rozmytí čela je minimální, v testovaných podmínkách prakticky zanedbatelné. Vzhledem ke krátké indikační vrstvě je pro vyhodnocování vhodné používat přiložený barevný etalon.

Mez detekce, měřící rozsah, citlivost stanovení

Detekční limit je $4 \mu\text{g HCHO}$, to je koncentrace $4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ při odběru 1000 cm^3 vzduchu nebo 1 až $2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ při odběru 3000 cm^3 chemickým průkazníkem. Doporučený rozsah měření připravenými detekčními trubičkami činí 2 až $60 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, což odpovídá přibližně detekční trubičce 2/a Dräger. Výsledky testování navržených detekčních trubiček a jejich porovnání s některými komerčně dostupnými detekčními trubičkami uvádí tabulka 2.

Citlivost detekce HCHO je přibližně dána faktorem proporcionality K , který vyjadřuje délku barevné zóny na jednotkové množství formaldehydu podle vztahu $K=d/c\cdot V$, kde d je délka barevné zóny (mm), c je koncentrace formaldehydu ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) a V je objem analyzovaného vzduchu (m^3). Závislost délky barevné zóny na koncentraci HCHO však není lineární, protože je ovlivněna rychlostí proudění vzduchu trubičkou, množstvím zachyceného plynu, kapacitou indikační náplně a dalšími faktory. Střední hodnoty faktoru proporcionality nových a některých komerčně dostupných detekčních trubiček na HCHO uvádí tabulka 3. Tato tabulka také uvádí porovnání odporu, tlakové ztráty, jednotlivých detekčních trubiček při rychlosti průtoku vzduchu $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabulka 2. Výsledky testování detekčních trubiček na přítomnost HCHO.

Množství HCHO vložené do komory, mg	Koncentrace HCHO v komoře zjištěna spektrofotometricky, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	Koncentrace HCHO zjištěna srovnávacími trubičkami, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	Délka zabarvené zóny nové trubičky, mm
4	3,1	4	3
8	5,6	6	4
12	8,1	8	6
16	11,4	12	8
20	13,8	16	10
40	29,9	32	12
80	58,5	-	14

Tabulka 3. Porovnání citlivosti (faktorů proporcionality) a odporu navrhované detekční trubičky ke zjišťování HCHO s některými komerčně vyráběnými detekčními trubičkami.

Trubička	Faktor proporcionality K ,	Odpor (tlaková ztráta), kPa
----------	------------------------------	-----------------------------

	mm.mg ⁻¹	
0,2/a Dräger	5 000	9,5
2/a Dräger	3 500	3,5
No.91L Gastec	16 000	> 20
Nová	220	1,5

Rušivé vlivy a selektivita

Podobné zabarvení jako formaldehyd mohou vyvolat i některé jiné chemické sloučeniny, například acetaldehyd, akrolein nebo spalné produkty benzínových a naftových motorů. S oxidem dusičitým vzniká pravděpodobně nitroso-derivát floroglucinolu, který je žlutý. Optimální relativní vlhkost vzduchu je 40 až 75%, vyšší hodnoty se projeví vznikem žlutého zabarvení přesahujícího oranžovou indikační zónu. Omezit působení rušivých vlivů a zvýšit selektivitu měření lze začleněním ochranné náplně do detekční trubičky. Ochranná náplň, CaCl₂ imobilizovaný na silikagelu, zajišťuje čištění analyzovaného vzduchu, záchyt vodní páry a celkovou menší závislost na vnějších klimatických podmínkách.

Stabilita náplně a životnost detekční trubičky

Indikační náplň, která je uložena ve skleněné a hermeticky uzavřené nádobě, je stabilní. V detekční trubičce se této stability dosáhne použitím těsnících a vymežovacích prvků vyrobených z inertních materiálů, jako je sklo, skleněná vlákna nebo nerezavějící ocel. Životnost, použitelnost detekční trubičky při skladování při teplotách kolem 4 °C bez přístupu přímého slunečního záření je minimálně 6 měsíců. Skutečná životnost za různých teplotních podmínek bude stanovena dalším testováním v půlročních intervalech.

ZÁVĚR

Navrhovaná detekční trubička je vhodná zejména k získání rychlé a dostatečně přesné informace o výskytu HCHO v ovzduší, např. v podmínkách mimořádných událostí spojených s jeho únikem do okolního prostředí. Detekční trubička je kompatibilní s chemickým průkazníkem CHP-71, který je ve výbavě speciálních jednotek Hasičského záchranného sboru a ve výzbroji Armády ČR. Je rovněž plně kompatibilní s nově vyvinutým chemickým průkazníkem CHP-05.

LITERATURA

1. MOTYKA, K.; MIKUŠKA, P. Přehled stanovení formaldehydu a dalších karbonylových sloučenin v ovzduší. *Chem. Listy*, 2005, roč. 99, č. 1, s. 13-20.
2. HÄMMERLE, E.A.H.; HALL, N.; CADE, N.; HODGINS, D. Electrochemical enzyme sensor for formaldehyde operating in the gas phase. *Biosens. Bioelectron*, 1996, 11, 239-246.
3. DIRKSEN, J.A.; DUVAL, K.; RING, T.A. NiO thin-film formaldehyde gas sensor. *Sens. Actuators B: Chem*, 2001, 80.
4. Nakano, N.; Nagashina, K. An automatic monitor of formaldehyde in air by monitoring tape method. *J. Environ. Monit.*, 1999, 1, 255-258.
5. McCONNAUGHEY, P.W.; McKEE, E.S. Colorimetric method for detecting aldehydes in air. U.S. patent, 1984, 4489164. G01N021/78.

6. *Dräger-Röhrchen Handbuch: Boden-, Wasser- und Luftuntersuchunge sowie technishe Gasanalyse*. 9. Ausgabe. Lübeck: Drägerwerk AG, 1994, s.123-124.
7. ISBN 3-926762-05-5.
8. PODVYSOCKIJ, K.S.; CINMAN, I.D.; LUKAŠENKO, R.D. Ekspresnyj metod opredelenija formaldegida v vozduche. USSR patent, 1976, 514232. G01N21/02.
9. *Handbuch der Lebensmittelchemie*. Band II/2. Berlin: Springer Verlag, 1967, s. 643.
10. VELIČKOVA, V.S.; VASILEVA, R.I.; DANEVA, Ž.D.; BONEV, N.S. Plněž za indikatorna trbička za opredeljane na formaldehid. Bulharský patent, 1983, 33707. G01N31/33.
11. *Detector Tube Handbook*. Pittsburgh: Mine Safety Appliances Co., 1995, p. 98.
12. PITSCHMANN, V. *Detekční trubičky: Analýza vojensky významných toxických látek*. Beroun: Econt Consulting, 2003, 194 s. ISBN 80-86664-01-5.
13. PITSCHMANN, V. Trubička ke kontrole formaldehydu v ovzduší. *Ochrana ovzduší*, 1997, roč. 9, č. 4, s. 23.
14. NASH, T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. *Biochem. J.*, 1953, 55, 416.

Summary

Preparation, construction and properties of detector tube for determination of formaldehyde in air is described. Indication zone of tube contains silicagel, impregnated with phloroglucinol, which is dissolved in concentrated perchloric acid. Evaluation is visual - length of coloured zone correlates to formaldehyde concentration in air. Working range of the detection tube is 2-60 mg/m³. The tube is suitable for on-field use, and also for emergency situations related with formaldehyde leakage to environment. The tube is compatible with chemical detectors established in Czech Army and Department of Fire and Rescue Service Czech Republic.