

УДК 631.563

МЕТОД КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ CO_2 В АТМОСФЕРЕ ПРИ ХРАНЕНИИ ПЛОДОВ И ОВОЩЕЙ

М. Е. ВИШНЕВСКИЙ, А. В. КОТОВ, Е. П. ШИРОКОВ

(Кафедра технологии хранения и переработки плодов и овощей)

Описан метод контроля содержания CO_2 в атмосфере при хранении плодов и овощей, основанный на измерении рН барботируемого раствора бикарбоната натрия. Предложено конструктивное и аппаратурное оформление метода. Приведена сравнительная характеристика методов анализа CO_2 .

Состав газовой среды является важным фактором, определяющим снижение потерь, качество плодов и овощей при их хранении [2, 4, 5, 12]. Многие плоды и овощи, такие, как яблоки, груши, виноград, морковь, особенно чувствительны к содержанию в атмосфере хранилищ диоксида углерода. При повышении концентрации последнего сверх критической у них возникают физиологические расстройства, которые проявляются в виде наружных некрозов и потемнений мякоти. В связи с этим важное значение имеет внедрение в практику хранения плодоовощной продукции простых, дешевых и надежных средств контроля содержания CO_2 в атмосфере хранилищ.

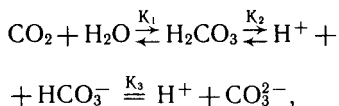
В настоящее время вниманию потребителей предлагается множество разнообразных методов контроля содержания CO_2 в газовых смесях. Все электрохимические ме-

тоды основаны на хорошей поглощаемости CO_2 водными растворами электролитов, особенно при рН более 7,0. Данные методы позволяют определять его концентрацию в очень широком диапазоне. Инфракрасные анализаторы рассчитаны преимущественно на относительно высокие концентрации. Поскольку в основе их работы лежит принцип собственного поглощения излучения диоксидом углерода, этот метод легче автоматизировать и легче наладить мониторинг.

При разработке экспресс-метода определения содержания CO_2 в атмосфере плодо- и овощехранилищ мы исходили из критериев дешевизны, простоты обращения, доступности датчиков и измерительных приборов и, наконец, из относительно невысоких требований к погрешности измерений (в пределах 10 % отн.) Поэтому предлагаемое сообщение посвящено раз-

работке модифицированного варианта потенциометрического газового датчика на CO_2 .

Потенциометрическое определение содержания CO_2 в газовых смесях и жидкости основано на его взаимодействии с водой при последующем образовании и диссоциации угольной кислоты. Константы равновесия реакций таковы:



где $K_1 = 2,6 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 1,72 \cdot 10^{-4}$; $K_3 = 5,59 \cdot 10^{-11}$. Обычно оперируют кажущейся константой $K' = K_1 \times K_2 = 4,47 \cdot 10^{-7}$.

При разработке теории действия газового потенциометрического датчика исходили из комбинации уравнений диссоциации угольной кислоты и уравнения электронейтральности раствора [3]. Причем показано, что концентрации бикарбоната щелочного металла в растворе, находящемся между чувствительным элементом электрода и мембраной $\sim 10^{-3}$ М, позволяют почти вдвое увеличить чувствительность показаний. Это видно при сравнении двух уравнений:

$$\frac{a_{\text{H}^+}^2 - K_W}{K' \left(1 + \frac{2K_3}{a_{\text{H}^+}} \right)} = a_{\text{H}_2\text{CO}_3}, \quad (1)$$

$$\frac{a_{\text{H}^+}^2 + a_{\text{Na}^+} + x a_{\text{H}^+} - K_W}{K' \left(1 + \frac{2K_3}{a_{\text{H}^+}} \right)} = a_{\text{H}_2\text{CO}_3}. \quad (2)$$

Выигрыш в чувствительности обусловлен тем, что во втором случае значением $a_{\text{H}^+}^2$ как малым по сравнению с произведением $a_{\text{Na}^+} + x a_{\text{H}^+}$ можно пренебречь.

Самой медленной стадией реакции является взаимодействие CO_2 с водой. Константа скорости данной реакции составляет около $0,04 \text{ с}^{-1}$ при 25°C [6], а время половины реакции ~ 20 с. Отсюда легко вычислить, что время 99,8 % превращения CO_2 в $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ будет равно 3 мин. Это рассмотрение сделано без учета процесса диффузии газа через мембрану. По литературным данным, диффузия через мембрану происходит в течение 3...30 мин в зависимости от конструкции электрода, причем особенно велико время отклика электрода при переходе от больших концентраций CO_2 к меньшим [8, 9, 11]. Для газовых смесей, содержащих менее 0,15 % об. CO_2 , газовый электрод неприемлем.

Процесс измерения концентрации CO_2 в газовых смесях с использованием стандартного рН-электрода может быть ускорен путем применения барботирования смеси через водный раствор с одновременным измерением рН последнего. Подобный принцип был применен ранее при колориметрическом анализе CO_2 [7, 10]. В частности, отмечалось [7], что для получения устойчивых результатов следует поддерживать постоянную скорость потока газовой смеси через измерительную ячейку, заполненную определенным объемом измеряемого раствора. Указывалось также на необходимость термостатирования ячейки, так как распределение CO_2 между газом и жидкостью зависит от температуры.

Если же стандартную газовую смесь пропускать через раствор электролита непосредственно перед измерением атмосферного содержания CO_2 , то температура раствора будет учитываться автоматически. Важным фактором, облегчающим измерения, является так-

же высокая подвижность системы CO_2 — раствор электролита, и 3—5 мин вполне достаточно, чтобы состав раствора соответствовал определяемому составу газовой смеси.

Экспериментальная часть

Для проведения испытаний использовался макет, состоящий из электрохимической ячейки в виде пористого стеклянного фильтра. Газовая смесь известного состава (способ приготовления и контроль описаны ниже) засасывалась микрокомпрессором типа ВК-1 из емкости и подавалась снизу в воронку пористого стеклянного фильтра. Избыточное давление, создаваемое микрокомпрессором, препятствовало вытеканию электролита. Хлорсеребряный электрод сравнения и серийный рН-электрод ЭСЛ 43-07 были погружены в электролит и фиксировались специальной крышкой с отверстиями для прохождения газовой смеси.

Газовые смеси готовавливали двумя способами. Для объемных концентраций CO_2 в интервале 0,5—10 % использовали медицинский газовый дозиметр, прилагаемый к аппарату искусственного кровообращения. Для интервала 0,1—2,0 % проводили отбор 100 % CO_2 с помощью градуированного шприца при небольшом избыточном давлении, затем CO_2 вносили в емкость, в которой благодаря разрежению, создаваемому системой сообщающихся сосудов, происходило смешение с воздухом. Подобная схема используется для калибровки газовых хроматографов. Значение рН регистрировали на серийном приборе «рН-121» через 3 мин после начала продувки электролита газовой смесью. Перед проведением испытаний электролит продува-

ли воздухом в течение 10 мин для стабилизации показаний рН-электрода. Каждую газовую смесь приготавливали не менее 5 раз. Ее состав контролировали по поглощению в инфракрасном спектре при 2320 см^{-1} . Измерения вели в газовой кювете на спектрофотометре «Спекорд 71 ИР».

Результаты измерений рН электролита после продувки газовой смесью усредняли, данные обрабатывали на ЭВМ. Объем барботируемого раствора составлял 15 мл. Испытания показали, что необходимый уровень рН бикарбонатного раствора устанавливался через 3 мин с начала подачи газовой смеси в режиме среднего кипения (0,5 л/мин). Навески бикарбоната натрия брали с погрешностью $\pm 0,02$ г. Для стабилизации ионной силы электролита использовали 0,1 М раствор КСl.

Результаты

Для выбора оптимальной концентрации бикарбоната в электролите были построены графики теоретической зависимости рН бикарбонатных растворов от логарифма концентрации CO_2 (рис. 1). Уравнение (2) было решено на ЭВМ с учетом всех составляющих. Влиянием ионной силы раствора на растворимость CO_2 в соответствии с [1] можно пренебречь.

Построенные ЭВМ зависимости представляют собой ломаные линии, линейные участки которых для концентраций CO_2 от $10^{-3,5}$ и выше, применимые практически для всех растворов, кроме содержащих 10^{-5} М NaHCO_3 , имеют одинаковый наклон, равный 1,0. Так как задача анализа CO_2 редко ставится для всего приведенного на рис. 1 диапазона концентраций CO_2 , то можно легко подобрать раствор

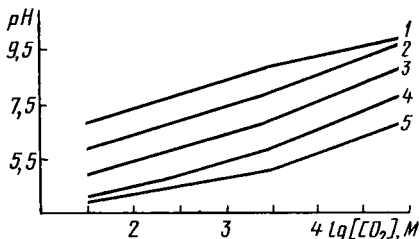


Рис. 1. Графическое изображение зависимости рН бикарбонатного раствора от концентрации растворенного CO_2 (машинная графика).

Концентрация бикарбоната натрия в М/л: 1 — 10^{-1} ; 2 — 10^{-2} ; 3 — 10^{-3} ; 4 — 10^{-4} ; 5 — 10^{-5} .

для измерений в более узком интервале.

Границы линейных отрезков на рис. 1 являются одновременно и границами применимости уравнения Гендерсона — Хассельбаха:

$$\text{pH} = \text{pK}' + \lg(a_{\text{NaA}}/\alpha_{\text{CO}_2} \cdot [\text{CO}_2]) \quad (3)$$

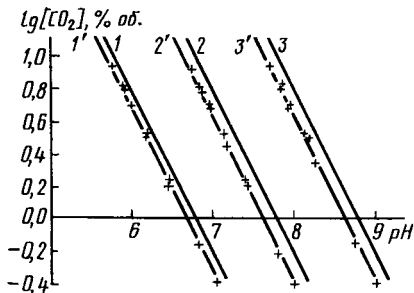
или

$$\lg[\text{CO}_2] = A - \text{pH}. \quad (4)$$

Экспериментальная проверка влияния концентрации бикарбонатного

Рис. 2. Теоретические (1, 2, 3) и экспериментальные (1', 2', 3') зависимости рН бикарбонатных растворов от концентрации растворенного CO_2 .

Концентрация бикарбоната натрия в М/л: 1 и 1' — 10^{-3} ; 2 и 2' — 10^{-2} ; 3 и 3' — 10^{-1} . $\text{pK}' = 6,37$; $\alpha_{\text{CO}_2} = 3,85 \cdot 10^{-4}$ [см. уравнение (3)].



раствора на рН при продувке растворов газовыми смесями была проведена для интервала концентраций CO_2 0,1—10,0 % об. Каждая зависимость построена для концентраций, отличающихся друг от друга примерно на порядок (рис. 2). Естественно, что концентрация бикарбоната в приготовленных для измерений растворах немного отличается от точных значений 10^{-1} , 10^{-2} и т. д. моль в 1 л. Поэтому реальный калибровочный график немного смещен по оси абсцисс относительно теоретического, но экспериментальные прямые (рис. 2) практически параллельны теоретическим.

С практической точки зрения важно, что для калибровки системы достаточно иметь всего одну эталонную газовую смесь, чтобы определить константы А в уравнении (4), причем наилучшей будет смесь, содержащая 1 % об. CO_2 , так как в этом случае константа А находится на оси абсцисс ($\lg 1 \% = 0$).

Применимость метода анализа, разумеется, в значительной мере связана с погрешностью измерения и предъявляемыми к нему требованиями. Ошибка серийного рН-метра составляет $\pm 0,025$ ед. рН. Анализ линеаризованного уравнения (4) показывает, что данная ошибка в измерении рН приведет к погрешности вычисления парциального давления $\text{CO}_2 \pm \pm 2,4$ мм рт. ст. При этом относительная ошибка определения CO_2 составит ± 6 % отн. С учетом неоднородности газового потока ошибка может возрасти до 10 % отн. Достоверность измеренных величин рН, как отмечалось, зависит от времени установления равновесия.

Оформление процесса измерения в практическом плане не представляет существенных трудностей.

Сравнительная характеристика методов анализа содержания CO_2 в воздухе

Показатель	Потенциометрический газовый датчик	Инфракрасный анализатор	Предлагаемый метод
Время измерения, мин	До 30	До 5	3—5
Погрешность, %	± 10	± 5	$\pm 6—10$
Аппаратура	pH-метры	Портативные анализаторы	pH-метры
Стоимость, тыс. руб. (1991 г.)	0,5—1,0	1,5—2,5	0,5—1,0
Объем пробы, л/мин	Не менее 0,5	Около 0,05*	Не менее 0,5
Габариты, мм	150×250×250	200×500×300	150×250×250 400×300×150
Масса, кг	3,0	Более 10,0	Около 6,0
Селективность по отношению к кислотным оксидам и парам органических кислот	Слабая	Абсолютная	Отсутствует

* В зависимости от объема и конструкции ячейки.

Для этой цели необходимо прежде всего приобрести баллон для хранения сжатой смеси следующего состава: 1 % CO_2 + 99 % воздух. Методом газовой хроматографии состав газовой смеси уточняется, после чего можно проводить зарядку переносных газовых баллонов. Для проверки содержания CO_2 в воздухе различных хранилищ и различного рода упаковок удобно заряжать указанной выше смесью литровые баллоны, используемые для бытовых газовых плит. Баллоны снабжены игольчатым клапаном, которым можно регулировать расход газовой смеси. Дополнительное регулирование производится с помощью двухходового крана, присоединенного трубками к пористому стеклянному фильтру. Опыты показали, что одной зарядки литрового баллона газовой смесью с давлением 8 атм достаточно для 20—25 мин непрерывной продувки контрольного раствора. Это позволяет провести калибровку системы не менее 5—

6 раз. После продувки контрольного раствора в течение 3—5 мин до установления значения pH, равного константе А, включается компрессор, забирающий пробу газовой смеси из анализируемого пространства. Газовая смесь подается в пористый стеклянный фильтр с расходом 0,5—1,0 л/мин (режим среднего кипения). Электрод сравнения и pH-электрод подключаются к pH-метру, и после 3—5 мин продувки контрольного раствора показание pH снимается. Затем с помощью формулы (4) или по табличным данным находят концентрацию CO_2 . Для удобства необходимые для приготовления контрольного раствора соли могут быть расфасованы. Приготовление раствора не занимает более 5 мин. Правила обращения с электродами в процессе измерения и хранения указаны в соответствующих паспортах.

В таблице приведены параметры различных методов анализа концентрации CO_2 в воздухе.

Предлагаемый метод по сочетанию ряда параметров — скорости определения, погрешности, дешевизне — может конкурировать с ИК-спектроскопией. Однако если в газовой смеси имеются оксиды серы, азота или примеси хлористого водорода, или паров органических кислот, то потенциометрические методы анализа вообще неприменимы. В то же время все указанные соединения поглощают МИ ИК-излучение в спектральных интервалах, которые отличаются от поглощения CO_2 , и не мешают его анализу. Мембраны газового потенциометрического датчика обладают некоторой селективностью к парам органических кислот, но анализ CO_2 в воздухе в присутствии последних связан с большими трудностями.

Следует обратить внимание на связь воспроизводимости показаний и времени измерения. Показания прибора необходимо снимать только после того, как стрелочный или цифровой индикатор указывает, по крайней мере в течение минуты, на постоянное значение рН.

Кафедра может дать консультации и оказать помощь в приобре-

тении и эксплуатации простых и надежных устройств для определения содержания CO_2 в атмосфере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данквертс П. В. Газожидающие реакции.— М.: Химия, 1973.— 2. Гудковский В. А. Длительное хранение плодов.— Алма-Ата: Кайнар, 1978.— 3. Лакиминарайанайах Н. Мембранные электроды.— Л.: Химия.— 4. Церевитинов Ф. В. Влияние углекислого газа на сохранение плодов.— Тр. VII холодильного съезда. Тифлис, 1914.— 5. Bünemann G., Hansen H.— Frucht- und Gemuselagerung Stuttgart, 1973.— 6. Donaldson T. L., Palmer H. I.— *AIChE J.*, 1979, vol. 25, N 1, p. 143—151.— 7. Claypool L. L., Keefer R. M.— *Amer. Soc. Hort. Sci.*, 1942, vol. 40, p. 177—186.— 8. Jensen M. A., Rechnitz C. A.— *Analyt. Chem.*, 1974, vol. 51, N 12, p. 1972—1977.— 9. Kobos R. K., Parks S. I., Meyerhoff A. R.— *Analyt. Chem.*, 1982, vol. 54, N 12, p. 1976—1980.— 10. Pratt H. K., Mendoza D. B.— *Hort. Sci.*, 1979, vol. 14, N 2, p. 175—176.— 11. Ruziska I., Hausen E. H.— *Analyt. Chim. Acta*, 1977, vol. 90, p. 263—266.— 12. Stoll K.— *Tabellen zur Lagerung von Früchten und Gemüse in Kontrollierter Atmosphäre*. Wädenswil, 1973.

Статья поступила 12 марта 1992 г.

SUMMARY

The method of checking CO_2 content in the atmosphere when storing fruits and vegetables based on measuring pH of bubbled solution of sodium bicarbonate is described. A structural and implementation presentation of the method is suggested. A comparative characteristic of the methods of CO_2 analysis is presented.