



УДК 66.081.3

## Особенности сорбции смесей спиртов нормального и изомерного строения на углеродных наноматериалах

Шогенов Ю.Х., Кучменко Т.А.

*Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж*

Гражулене С.С.

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка*

Поступила в редакцию 2.04.2009 г.

### Аннотация

Изучены особенности сорбции паров спиртов нормального и изомерного строения на углеродных наноматериалах, оценены кинетика и интенсивность взаимодействия. Показана перспективность применения углеродных наноматериалов для разработки газовых сенсоров на основе пьезокварцевых микровесов и возможность селективного детектирования спиртов в смесях.

**Ключевые слова:** сорбция, углеродные нанотрубки, фуллерены, спирты, пьезокварцевое микровзвешивание.

Features of alcohols with normal and isomeric structures vapors sorption on carbon nanomaterials are studied, estimated kinetics and intensity of interaction. Perspectivity of application carbon nanomaterials for development of gas sensor controls on the basis of piezoquartz microweights and an opportunity of selective detecting of alcohols mixes is shown.

**Key words:** sorption, carbon nanotubes, fullerenes, alcohols, piezoquartz microweights

### Введение

В аналитической практике часто решаются проблемы отдельного определения близких по строению и свойствам веществ нативной природы в смесях. Например, при оценке одного из показателей качества и подлинности (натуральности) винных, коньячных изделий устанавливают присутствие и соотношение концентраций изобутанола, втор-бутанола и изопентанола, которые образуются в результате брожения и вызревания виноматериалов [1]. Отсутствие или заниженное содержание этих веществ трактуется как фальсификация продукции [2]. Анализ смесей спиртов изомерного и нормального строения традиционно проводится методами газо-жидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии [3]. Однако, часто анализ не возможен без длительной многостадийной пробоподготовки, при которой частично утрачиваются

анализируемые вещества, что приводит к большим погрешностям их определения, либо сложен и предполагает амортизацию дорогостоящей ресурсоемкой аппаратуры. Анализ другими методами обычно затруднен мешающим действием больших концентраций спиртов нормального строения. Задача может быть решена альтернативным методом с применением массива пьезосенсоров, организованных по методологии «электронного носа». Управление избирательностью и эффективностью микровзвешивания паров и газов проводят путем формирования на поверхности пьезосенсоров чувствительных сорбционных покрытий [4]. Они различны по своей природе и свойствам, но проявляют перекрестную избирательность к определяемым веществам. Однако по совокупности сигналов массива неселективных сенсоров (один из вариантов «визуальный отпечаток») возможно установление тонких различий в качественном и количественном составе многокомпонентных смесей газов и паров. Проблемой является выбор материалов сорбционных покрытий, отвечающих следующим требованиям: высокая сорбционная активность по отношению к спиртам, различия в характере сорбции спиртов нормального и изомерного строения, большая скорость сорбции и десорбции, долговечность и хорошая воспроизводимость сигналов.

В качестве сорбционных покрытий сенсоров изучены углеродные наноматериалы (УНМ). Они характеризуются большой порозностью, хорошей газопроницаемостью, механически прочны, химически инертны, длительное время не меняют своих первоначальных свойств. Такие покрытия не предполагают избирательности, но обеспечивают высокую эффективность сорбции [5]. Кроме того, сорбция на УНМ протекает быстрее, чем на стандартных для метода пьезокварцевого микровзвешивания полимерных сорбционных покрытиях, что позволяет сократить продолжительность измерения и время получения аналитического сигнала.

Ранее на примере аренов установлено, что геометрия молекулы сорбата в значительной мере влияет на сорбцию его УНМ [6]. Для одноатомных спиртов наибольшее значение будет иметь геометрия алкильного радикала (линейного или разветвленного строения).

Таблица 1. Генезис УНМ и характеристики покрытий сенсоров

№	Материал	Способ синтеза	$t_c$ , °C	Катализатор	Обработка	Растворитель или основа	Масса покрытия, мкг
1	УНТ	Пиролиз $C_2H_5OH$	550	Ni	–	хлороформ	$4,1 \pm 0,2$
2	УНТ	Пиролиз $C_2H_5OH$	550	Ni	$HNO_3$	хлороформ	$4,3 \pm 0,2$
3	УНТ	Пиролиз $C_2H_5OH$	550	Fe	HF	хлороформ	$4,2 \pm 0,2$
4	УНТ	Пиролиз $C_2H_5OH$	450	Ni	$HNO_3$	хлороформ	$4,2 \pm 0,2$
5	УНТ	Электродуговой метод		Ni	–	хлороформ	$4,0 \pm 0,2$
6	Фуллерены $C_{60} - C_{70}$	Электродуговой метод		Ni	–	толуол	$10,4 \pm 0,3$

Цель исследования – изучение особенностей сорбции одноатомных спиртов нормального и изомерного строения ( $C_2 - C_5$ ) сорбционными покрытиями сенсоров на основе УНМ и разработка способа их отдельного детектирования в смесях.

Измерения проводили на анализаторе газов типа «электронный нос» «МАГ-8» (ООО «СенТех», г. Воронеж), снабженном массивом из шести пьезосенсоров с УНМ, различающимися строением, условиями синтеза и способом обработки.

Для модификации пьезосенсоров применяли растворы фуллеренов  $C_{60}$  –  $C_{70}$ , полученных электродуговым методом в среде гелия (ВГТА, кафедра УКМТ, г. Воронеж), и ультразвуковые суспензии углеродных нанотрубок (УНТ), синтезированных методом газофазного пиролиза этанола на Ni или Fe катализаторах при температуре ( $t_c$ ) 450 или 550 °С (ИПТМ, г. Черноголовка). Некоторые образцы УНМ перед нанесением обрабатывали концентрированными HF или  $HNO_3$ . Характеристики покрытий сенсоров приведены в табл. 1.

В качестве сорбатов изучены: этанол, изопропанол, бутанол, втор-бутанол, изобутанол, изопентанол. Сорбцию проводили в статических условиях с инъекцией паров спиртов в ячейку детектирования. Концентрация в ячейке детектирования для всех спиртов близка к предельной для  $t = 20$  °С. Такие условия позволяют оценить максимальную сорбционную емкость покрытий.

### Обсуждение результатов

С применением сканирующего электронного микроскопа JSM-6380 LV (ЦКПНО ВГУ, г. Воронеж) в режиме вторичных электронов изучена структура применяемых УНМ. На рис. 1 приведены микрофотографии фуллеренов (рис. 1, а) и углеродных нанотрубок до обработки (рис. 1, б) и после обработки концентрированными  $HNO_3$  (рис. 1, в) и HF (рис. 1, г).

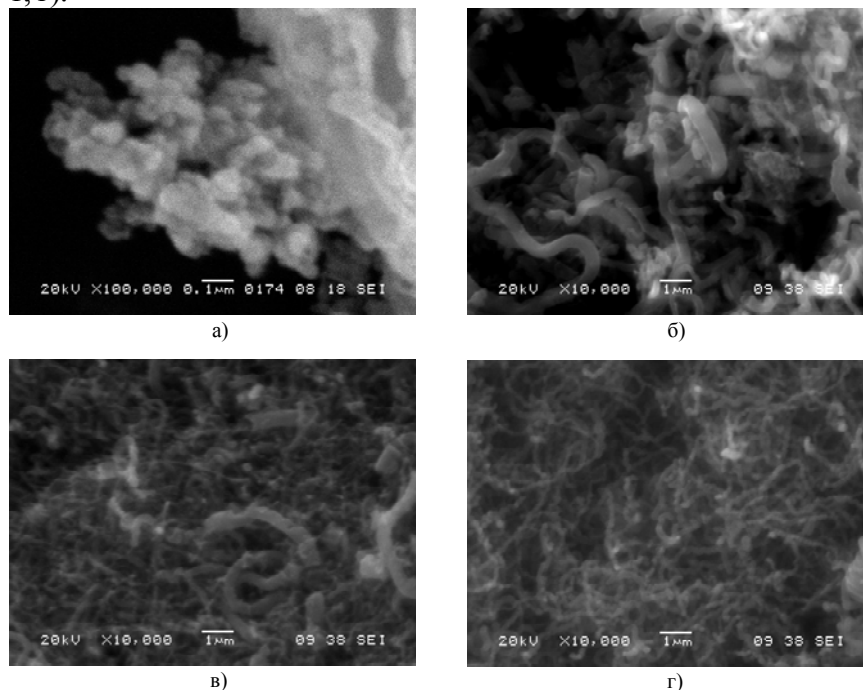


Рис. 1. Микроструктура фуллеренов (а) и УНТ без обработки (б), после обработки  $HNO_3$  (в) и HF (г)

Установлено, что УНМ образуют пористые структуры с большой удельной поверхностью. Углеродные нанотрубки до обработки кислотами объединяются в конгломераты в виде нитей толщиной порядка 180 – 570 нм, что уменьшает удельную поверхность материала. Обработка кислотами существенно изменяет структуру,

разрушая конгломераты нанотрубок и удаляя остатки катализатора. После обработки  $\text{HNO}_3$  толщина нитей составляет 70 – 410 нм, а после обработки  $\text{HF}$  уменьшается до 40 – 120 нм. Такие изменения влияют на поверхность, и значит сорбционные свойства покрытий, оценку которых проводили в статических сорбционных системах с легколетучими спиртами в идентичных условиях с применением пьезокварцевых микровесов.

В табл. 2 представлены максимальные отклики сенсоров с УНМ ( $X$ , Гц), которые соответствуют изменению частоты колебаний пьезокварцевой пластины при сорбции паров спиртов в закрытой ячейке детектирования с инжекторным режимом ввода пробы (статическая сорбция) –  $\Delta F_{\max}$ , Гц.

Как видно из таблицы, ни одно из покрытий не проявляет заметной избирательности к какому-либо из анализируемых спиртов. Однако, в ряду УНМ установлены существенные различия в их сорбционной активности по отношению к парам алкильных спиртов. Так, наибольшее количество паров сорбирует покрытие из углеродных нанотрубок № 5, синтезированных электродуговым способом, наименьшее – из углеродных нанотрубок № 1, синтезированных пиролизом при высоких температурах и необработанных кислотами.

Таблица 2. Максимальные отклики сенсоров с УНМ в парах спиртов,  $t_c = 20 \pm 2$  °C ( $n = 10$ ,  $P = 0,95$ )

Сенсоры	Сорбаты											
	Этанол		Изопропанол		н-Бутанол		втор-Бутанол		Изобутанол		н-Пентанол	
	$X^* \pm \Delta X$	$\Delta, \%$	$X^* \pm \Delta X$	$\Delta, \%$	$X^* \pm \Delta X$	$\Delta, \%$	$X^* \pm \Delta X$	$\Delta, \%$	$X^* \pm \Delta X$	$\Delta, \%$	$X^* \pm \Delta X$	$\Delta, \%$
<b>1</b> (УНТ, Ni, необр, 550°C)	13±1	8	14±1	7	14±1	7	11±1	9	9±1	11	10±1	10
<b>2</b> (УНТ, Ni, $\text{HNO}_3$ , 550°C)	51±3	6	50±2	4	51±3	6	52±2	4	44±2	5	41±2	5
<b>3</b> (УНТ, Fe, $\text{HF}$ , 550°C)	17±1	6	15±1	7	17±1	6	10±1	10	9±1	11	9±1	11
<b>4</b> (УНТ, Ni, $\text{HNO}_3$ , 450°C)	84±4	5	69±2	3	90±4	4	59±3	5	51±3	6	51±3	6
<b>5</b> (УНТ)	98±4	4	101±4	4	106±4	4	68±3	4	63±3	5	62±3	5
<b>6</b> (фуллерены, смесь $\text{C}_{60}$ – $\text{C}_{70}$ )	51±3	6	52±3	6	30±2	7	44±2	5	36±2	6	37±2	5

$X^*$  –  $\Delta F_{\max}$ , Гц

При изменении концентрации в околосенсорном пространстве все изучаемые спирты на любом одном из исследуемых покрытий могут давать сходные отклики, в результате идентификация сорбата и его количественное определение невозможны. Индивидуальность спиртов проявляется, когда применяется совокупность сигналов сенсоров с различными УНМ.

В идентичных условиях получены «визуальные отпечатки» сигналов сорбции паров анализируемых спиртов на массиве шести сенсоров с УНМ (рис. 2).

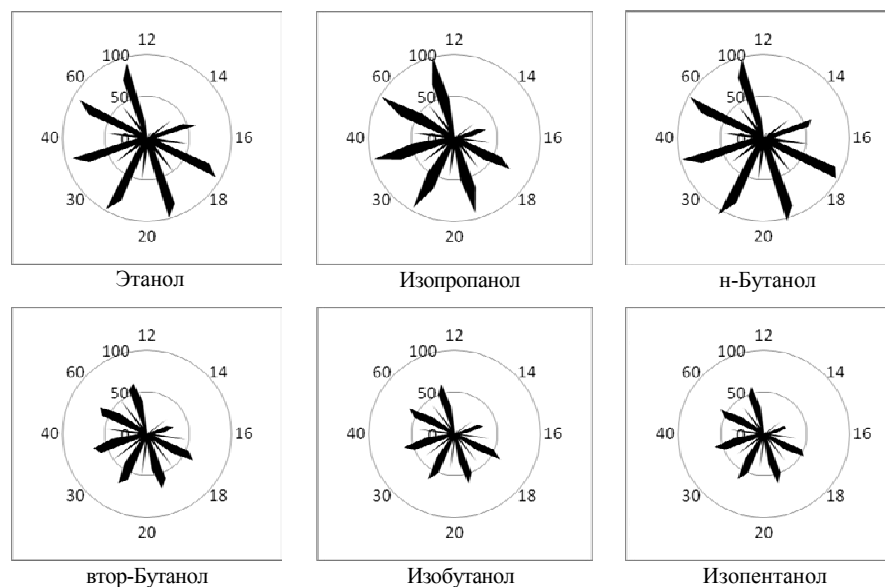


Рис. 2. «Визуальные отпечатки» сигналов сенсоров в парах анализируемых спиртов (по радиальной оси отложено время экспозиции сенсоров, с, по векторной оси – отклики сенсоров,  $\Delta F$ , Гц)

Геометрия «визуальных отпечатков» сигналов сенсоров в парах спиртов нормального и изомерного строения отличается не более, чем на 13 %. Этого различия недостаточно для отдельного их детектирования. Для увеличения различий «визуальные отпечатки» строятся по данным, оптимизированным по специальному алгоритму, учитывающему вклад каждого из сенсоров в общую сорбцию и исключающему из суммарного сигнала незначимые параметры. В результате такой обработки «визуальные отпечатки» сигналов сенсоров в парах анализируемых спиртов приобретают вид (рис. 3).

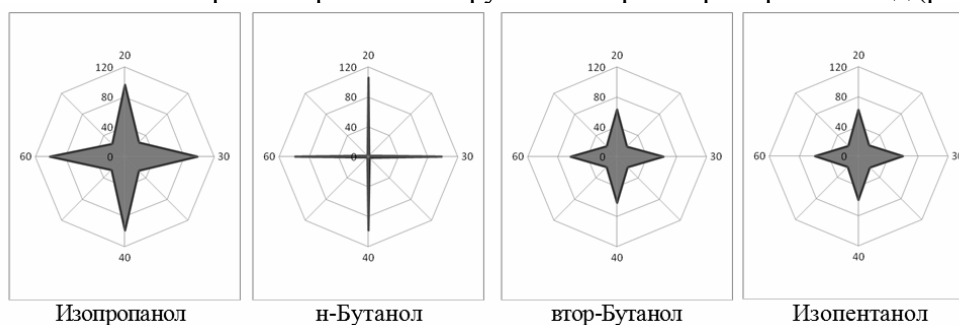


Рис. 3. Оптимизированные «визуальные отпечатки» сигналов сенсоров в парах анализируемых спиртов

Геометрия оптимизированных «визуальных отпечатков» для спиртов нормального и изомерного строения существенно отличаются. Такие различия позволяют однозначно установить какие спирты (нормального или изомерного строения) присутствуют в образце. Площадь «визуальных отпечатков» определяется концентрацией спиртов. При изменении их концентрации в околосенсорном пространстве форма «визуальных отпечатков» не меняется, но меняется их площадь. Таким образом, по площади «визуального отпечатка» возможно установить концентрацию спиртов в модельных смесях (погрешность не более 6 %).

Если в ячейку детектирования инжектировать смесь спиртов нормального и изомерного строения, то «визуальный отпечаток» такой смеси будет отличаться от аналогичного для индивидуальных спиртов без примесей. Для примера приведены

«визуальные отпечатки» насыщенных паров этанола, изобутанола и их смеси в объемном соотношении 1:1 (рис. 4).

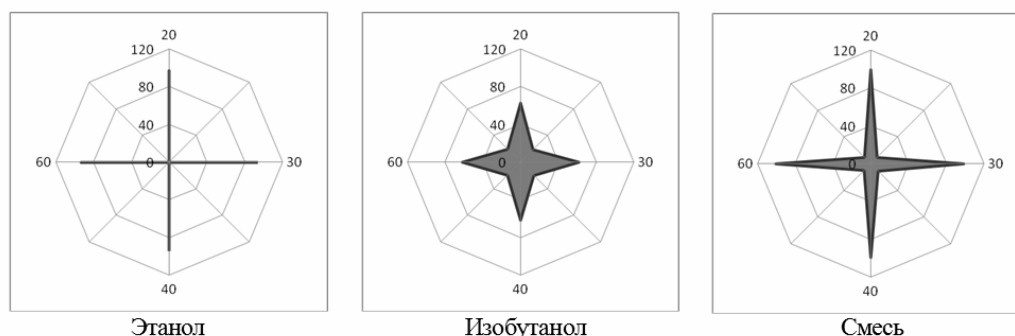


Рис. 4. Оптимизированные «визуальные отпечатки» сигналов массива сенсоров в парах этанола, изобутанола и их смеси.

Таким образом, оптимизированные «визуальные отпечатки» позволяют однозначно установить наличие спиртов изомерного строения при их концентрации не менее 4 % масс. от общего содержания спиртов в смеси, однако алгоритм их построения сложен. Для детектирования спиртов-изомеров используем относительный коэффициент эффективности сорбции ( $K$ ), рассчитанный как отношение сигналов двух сенсоров в массиве. В применяемом массиве выбраны сенсоры с покрытиями № 5 и 6, так как они характеризуются максимальной эффективностью сорбции и селективностью к изучаемым спиртам. В табл. 3 приведены значения  $K$  для анализируемых спиртов во временном срезе от 6 до 60 с, дискретность сканирования – 8 с.

Таблица 3. Значения  $K$  для анализируемых спиртов

Сорбат \ Время сорбции, с	Время сорбции, с								
	6	14	22	30	38	46	54	60	
Этанол	3,75	4,04	4,14	4,23	4,29	<b>4,39</b>	4,35	4,34	
Изопропанол	1,81	1,90	1,98	2,05	2,09	<b>2,11</b>	2,14	2,15	
н-Бутанол	3,44	3,73	3,87	3,94	4,00	<b>4,05</b>	4,09	4,08	
втор-Бутанол	1,54	1,52	1,54	1,55	1,55	<b>1,58</b>	1,58	1,59	
Изобутанол	1,80	1,75	1,77	1,80	1,83	<b>1,84</b>	1,83	1,84	
Изопентанол	1,72	1,67	1,71	1,76	1,75	<b>1,79</b>	1,79	1,77	

Из табл. 3 следует, что значения  $K$  для спиртов нормального и изомерного строения различаются. Максимальные различия наблюдаются через 46 с после ввода пробы, поэтому это время выбрано в качестве одного и оптимального для сканирования сигналов сенсоров при анализе смесей.

Оценена метрологическая надежность выбранного критерия для шести исследуемых спиртов по сигналам сенсоров с УНТ и фуллеренами после 46 с сорбции. Рассчитанные значения  $K$  и погрешности его измерения приведены в табл. 4.

Для смеси спиртов нормального и изомерного строения  $K$  изменяется в диапазоне, ограниченном значениями относительных коэффициентов эффективности сорбции, характерными для присутствующих в смеси спиртов. Для спиртов нормального строения  $K$  имеет значения, близкие к 4, с увеличением разветвленности алкильного радикала относительные коэффициенты эффективности сорбции резко уменьшаются, с

увеличением числа звеньев в углеродной цепи – снижаются. Значение  $K$  для смесей линейно зависит от соотношения содержаний спиртов нормального и изомерного строения в смеси. Такая зависимость позволяет детектировать в смеси спирты изомерного строения при их концентрации не менее 3 % от общего содержания спиртов в пробе и оценить соотношение спиртов нормального и изомерного строения.

Таблица 4. Значения  $K$  и  $\Delta$  для анализируемых спиртов ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

№ измерения Сорбат	$K$					$\Delta$ , %
	1	2	3	4	5	
Этанол	4,26	4,45	4,48	4,48	4,28	<b>2,7</b>
Изопропанол	1,89	2,11	2,15	2,25	2,21	<b>7,1</b>
н-Бутанол	4,10	4,01	4,08	4,12	3,98	<b>1,7</b>
втор-Бутанол	1,43	1,47	1,72	1,75	1,55	<b>17,7</b>
Изобутанол	1,84	1,82	1,70	1,82	1,85	<b>13,0</b>
Изопентанол	1,75	1,94	1,84	1,64	1,80	<b>6,7</b>

Правильность способа детектирования спиртов изомеров в смеси проверена методом «введено-найдено». Для этого получены сигналы сенсоров и рассчитаны значения  $K$  при анализе равновесных газовых фаз над этанолом, изобутанолом и их смесью (объемное соотношение спиртов – 1:1). В табл. 5 приведены экспериментально полученные и расчетные значения  $K$  для данных систем.

Таблица 5. Экспериментально полученные и расчетные значения  $K$  при детектировании этанола, изобутанола и их смеси сенсорами с УНТ № 5 и фуллеренами

Анализируемая система	$K$		$\Delta$ , %
	Эксперимент	Расчет	
Этанол	4,37	4,39	0,46
Изобутанол	1,85	1,84	0,54
Смесь	3,27	3,12	4,8

Установлено, что экспериментальные значения  $K$  для идентифицируемых спиртов близки к расчетным.

Таким образом, установлено, что особенности сорбции изомеров спиртов на УНМ можно применить для их определения в смесях с помощью массива из двух пьезосенсоров, модифицированных углеродными наноматериалами.

Достоинствами сенсоров с УНМ являются: хорошая воспроизводимость откликов сенсоров и быстрота сорбции и десорбции (время получения отклика – 45 – 50 с). Время восстановления системы определяется регенерацией сенсора и ячейки после сорбции и составляет не более 1 мин.

### Список литературы

1.ГОСТ Р 51786 – 2001. Водки и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности.

2. Савчук С. А. Контроль качества и идентификация подлинности коньяков хроматографическими методами // Методы оценки соответствия. – 2006. – № 9. – С. 30 – 37.

3. Сотников Е. Е. Газохроматографическое определение вредных веществ в воде и воздухе после предварительного концентрирования // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, № 3. – С. 323-328.

4. Кучменко Т. А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад. – 2001. – 280 с.

5. Giselle J.-C., Jordi R., Ruis F. X. Gas sensors based on nanostructured materials // Analyst. – 2007. – Т. 132, № 11. – С. 1083 – 1099.

6. Шогенов Ю. Х., Кучменко Т. А., Гражулене С. С., Редькин А. Н. Применение углеродных нанотрубок для формирования сорбционных покрытий масс-чувствительных пьезосенсоров // Нанотехнологии. – 2008. – № 4. – С. 40 – 46.

---

**Шогенов Юрий Хажсетович** – аспирант 2 года обучения кафедры аналитической химии ГОУВПО «ВГТА», Воронеж

**Кучменко Татьяна Анатольевна** – д.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии ГОУВПО «ВГТА», Воронеж, тел.: (4732) 55-07-62

**Гражулене Светлана Степановна** – д.х.н., профессор, зав. лабораторией ИПТМ РАН, Черноголовка, тел: (496) 524-40-30

**Shogenov Yuriy H.** - the post-graduate student 2 years of training of analytical chemistry department of Voronezh state technological academy, Voronezh, e-mail:

[Shogenov\\_Yura@mail.ru](mailto:Shogenov_Yura@mail.ru)

**Kuchmenko Tatyana A.** – doctor of chemistry, professor, head of analytical chemistry department of Voronezh state technological academy, Voronezh, e-mail: [tak@vgta.vrn.ru](mailto:tak@vgta.vrn.ru)

**Grazhulene Svetlana S.** - doctor of chemistry, professor, head of laboratory IPTM of the Russian Academy of Science., e-mail: [grazhulene@iptm-hpm.ac.ru](mailto:grazhulene@iptm-hpm.ac.ru)