



УДК 541.183

Сорбционные процессы при определении ацетона химическими газовыми сенсорами

Звягин А.А., Шапошник А.В., Корчагина С.Н.

Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Васильев А.А.

ГНЦ «Курчатовский институт», Москва

Шапошник Д.А.

Воронежская государственная академия, Воронеж

Назаренко И.Н.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Поступила в редакцию 11.09.2009 г.

Аннотация

Сорбция газов и паров распознающими элементами химических сенсоров позволяет определять концентрацию этих аналитов. Более высокая чувствительность металлоксидных сенсоров по сравнению с кварцевыми пьезорезонаторами связана с протеканием хемосорбционных, а не физисорбционных процессов.

Ключевые слова: ацетон, полупроводниковые металлоксидные сенсоры, пьезокварцевые гравиметрические сенсоры, термокаталитические сенсоры, чувствительность, селективность, стабильность.

Adsorption of gases and vapors onto recognizing elements of chemical sensors allow to determine the concentration of analytes. Metal oxide sensors are demonstrate more sensitivity than quartz crystal microbalances. It may be connected with chemisorption processes.

Key words: Acetone, semiconductor metal oxide sensors, quartz crystal microbalances, thermocatalytical sensors, sensitivity, selectivity, stability

Введение

Ацетон широко используется в качестве растворителя эпоксидных и природных смол, масел и других материалов, а также для обезжиривания поверхности. Ацетон с кислородом воздуха образует легко воспламеняющиеся смеси. При контакте с некоторыми окислителями ацетон загорается со взрывом.

По фармакологическим свойствам ацетон относится к числу веществ, обладающих наркотическим действием. Он обладает кумулятивными свойствами и медленно выводится из организма [1]. Ацетон образуется в организме человека в состоянии «кетоза», являющимся осложнением диабета. Актуальной задачей медицинской диагностики является определение концентрации ацетона в воздухе, выдыхаемом больными сахарным диабетом [2].

Для определения ацетона можно использовать химические газовые сенсоры, достоинствами которых являются малые размеры, высокая чувствительность, простота использования [3,4]. Так высокой чувствительностью к ацетону обладают металлоксидные сенсоры [5]. Низкая стабильность работы пьезокварцевых сенсоров на основе низкомолекулярных сорбентов не позволяет применять их для определения ацетона [6]. В данной работе проводили определение ацетона в воздухе с использованием термokatалитических, пьезорезонансных гравиметрических на основе высокомолекулярных сорбентов, а также полупроводниковых химических сенсоров на основе диоксида олова.

Эксперимент

Определение ацетона термokatалитическими сенсорами

Наиболее распространенными химическими газовыми сенсорами являются термokatалитические. Их действие основано на определении теплоты химической реакции взаимодействия газа-восстановителя, находящегося в воздухе и кислорода воздуха на поверхности катализатора:



На платиновую проволоку с нанесенным на нее катализатором подается разность электрических потенциалов. Платиновая проволока и катализатор при этом нагреваются. Тепло, выделяющееся при нагреве, определяется двумя факторами. Первый фактор – «джоулево тепло» Q , выделяющееся в результате прохождения электрического тока через проволоку. Второй фактор – теплота химической реакции ΔH (1).

Во многих случаях термokatалитические сенсоры работают в гальваностатическом режиме, причем подбор величины тока I_0 (то есть, по существу, рабочей температуры катализатора) определяется природой аналита. Если сенсор находится в атмосфере чистого воздуха и выделяется только «джоулево тепло», то напряжение на проволоке составляет минимальную величину U_0 . При попадании в воздух аналита-восстановителя выделяется дополнительное тепло, при этом напряжение увеличивается на величину ΔU :

$$Q = I_0(U_0 + \Delta U) \quad (2)$$

Величина ΔU определяется концентрацией аналита и является аналитическим сигналом.

В качестве катализатора были опробованы различные оксиды редкоземельных металлов, а также их смеси с добавками благородных металлов или без добавок (табл. 1).

Определение ацетона кварцевыми пьезорезонаторами

Пьезорезонаторы представляют собой тонкие пластинки монокристалла кварца определенного среза с нанесенными на них электродами. При подаче на электроды переменного тока они способны резонировать с частотой, которая определяется, в частности, массой электрода. Если на поверхность электродов

нанести селективный сорбент, то резонатор может использоваться в качестве гравиметрического сенсора. Уравнение Зауэрбрея [7] связывает изменение частоты колебаний кварцевого резонатора (Δf) с изменением массы электродов (Δm), соответствующим сорбции аналита:

$$\Delta f = -\frac{f^2}{\omega \cdot \rho} \cdot \Delta m \quad (3)$$

где f – исходная частота колебаний резонатора, ω – скорость звука в кварце, ρ – плотность кварца.

Таблица 1. Чувствительность и пределы обнаружения термокаталитических сенсоров при определении ацетона

Катализатор	Чувствительность, (В*м ³)/г	Предел обнаружения, мг/м ³
CeO ₂ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ (10%La)	0,99	3,2
CeO ₂ -ZrO ₂ -Pr ₂ O ₃ /Pt (1%Pr)	1,73	2,5
CeO ₂ -ZrO ₂ -Pr ₂ O ₃ (10%Pr)	2,38	1,9*
CeO ₂ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ (1%La)	1,74	2,4
CeO ₂ -ZrO ₂	1,86	2,3

Аналитическим сигналом является изменение частоты колебаний кварцевого пьезорезонатора, вызванного сорбцией аналита на электроды и соответствующим изменением их массы.

На поверхность электродов кварцевых пьезорезонаторов были нанесены различные сорбенты (табл. 2).

Таблица 2. Чувствительность и пределы обнаружения пьезорезонансных гравиметрических сенсоров при определении ацетона

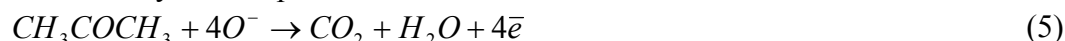
Вещество	Чувствительность, (Гц*м ³)/г	Предел обнаружения, мг/м ³
Пектин подсолнечный	482	21
Пектин рябиновый	193	52
Пектин цитрусовый	275	36
Полиметилметакрилат	113	88

Определение ацетона полупроводниковыми металлоксидными сенсорами

Электропроводность высокодисперсных материалов на основе оксидов металлов в значительной степени определяется природой газовой среды. Если полупроводник n-типа находится на воздухе, то хемосорбция молекул кислорода приводит к понижению электропроводности ввиду уменьшения концентрации электронов (σ_0):



При попадании в воздушную среду газов-восстановителей и сорбции этих газов на поверхности полупроводника происходит окислительно-восстановительный процесс, в результате которого электроны возвращаются в полупроводник и его электропроводность повышается (σ). Например, при сорбции ацетона могут происходить следующие процессы его окисления:



В качестве аналитического сигнала обычно рассматривается относительная разность электропроводностей $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$.

Были использованы металлоксидные сенсоры с газочувствительными слоями различного состава (табл.3):

- 1) SnO_2 + 3 % палладия,
- 2) SnO_2 + 3 % палладия + 1 % платины,
- 3) SnO_2 + 3 % сурьмы + 2 % лантана (сурьма и лантан добавлялись в виде оксидов).

Газочувствительные слои были получены золь-гель методом [8].

Кроме того, использовались различные температурные режимы:

- 1) стационарный – температура сенсора 300 °С,
- 2) импульсный - резкий нагрев до 450 °С (3 с) чередовался с резким охлаждением до 100 °С (12 с) [9].

Таблица 3. Чувствительность и пределы обнаружения металлоксидных полупроводниковых сенсоров при определении ацетона

Вид сенсора, режим работы	Чувствительность, (отн.ед.*м ³)/г	Предел обнаружения, мг/м ³
SnO_2/Pd (импульсы)	12,2	0,2*
SnO_2/Pd (стационар)	0,91	1,5*
$\text{SnO}_2/(\text{Pd}+\text{Pt})$ (импульсы)	18,4	0,5*
$\text{SnO}_2/(\text{Sb}+\text{La})$ (импульсы)	2,73	13

*Примечание. В связи с трудностью создания сертифицированных газовых смесей с концентрацией аналита менее 1 мг/м³ представлены оценочные данные о пределах обнаружения. Погрешность задания сверхмалых концентраций аналита может быть сравнима с погрешностью метода анализа.

Заключение

Наибольшей чувствительностью при определении ацетона обладают полупроводниковые сенсоры. Наименьший предел обнаружения (0,2 мг/м³) был достигнут при использовании металлоксидного сенсора, выполненного из диоксида олова с добавлением палладия. Переход к импульсному нагреву позволил увеличить чувствительность данного сенсора в 5-10 раз и снизить предел обнаружения. При определении высоких концентраций ацетона могут быть рекомендованы для использования термokatалитический сенсор на основе смеси $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$ (10% Pr) и пьезокварцевый сенсор с газочувствительным слоем на основе подсолнечного пектина.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП №02.527.11.2008.

Список литературы

1. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. Москва: 1991.
2. Демидова И. Ю. // Клиническая лабораторная диагностика. 1997. №9.С.25.
3. Каттралл Р.В. Химические сенсоры / М.: Научный мир. 2000. С.509.
4. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры / М.: Техносфера. 2005. С.336.
- 5 Белкова Г.В. Диссертация на соискание ученой степени канд. хим.наук. Москва: ИХФ им. Л.Я. Карпова, 2009.116с.

6. Кудинов Д.С. Диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук. Краснодар: КубГУ, 2005. 150 с.

7. Sauerbrey G.Z./Phys. Chem. 1959. V. 155. P. 206.

8. Pavelko R.G., Vasiliev A.A., Vilanova X., Sevastyanov V.G. Long-term stability of SnO₂ gas sensors//Sens. and Actuators. 2008. B.137. P.637–643.

9. Шапошник А.В., Звягин А.А., Васильев А.А., Рябцев С.В., Шапошник Д.А., Назаренко И.Н. Определение оптимальных температурных режимов работы полупроводниковых сенсоров// Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8, Вып.3. С. 501-505.

Звягин Алексей Алексеевич – аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж, тел.(4732) 53-76-78

Васильев Алексей Андреевич – профессор. ГНЦ «Курчатовский институт», Институт прикладной химической физики, Москва, тел. (495)1828200

Шапошник Алексей Владимирович – д.х.н., проф., заведующий кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

Корчагина Светлана Николаевна – аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

Шапошник Дмитрий Алексеевич – аспирант кафедры аналитической химии. Воронежский государственный университет, Воронеж

Назаренко Игорь Николаевич – проф. кафедры неорганической химии Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Zviagin Alexey A. – postgraduate student, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh, e-mail: a.a.zviagin@rambler.com

Vasilyev Alexey A. – professor, RSC «Kurchatovskiy institute», Institute of Applied Chemical Physics, Moscow

Shaposhnik Alexey V. – professor, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

Korchagina Svetlana N. – postgraduate student, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

Shaposhnik Dmitriy A. – postgraduate student, chair of analytic chemistry, Voronezh State University, postgraduate student, Voronezh

Nazarenco Igor N. – professor, chair of chemistry, Voronezh State Technology Academy, Voronezh