



УДК 543.8:537.226.86

Определение этилацетата и бутилацетата с применением модифицированных пьезосорбционных сенсоров

Нифталиев С.И., Плотникова С.Е.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Поступила в редакцию 22.04.2010 г.

Аннотация

Изучена сорбция этилацетата и бутилацетата на тонких пленках 12 модификаторов. Выбраны оптимальные растворители для модификаторов пьезосенсоров. Построены "визуальные образы" и изотермы сорбции эфиров. Оценена чувствительность и селективность сорбентов к анализам. Предложены пьезосенсоры для определения эфиров в двухкомпонентной смеси и уравнения для расчета их количественного содержания. Установлен аддитивный характер сорбции алкилацетатов в смеси.

Ключевые слова: этилацетат, бутилацетат, пьезокварцевое микровзвешивание, "визуальные образы", изотермы сорбции, масс-чувствительность.

The sorption of ethyl acetate and butyl acetate on thin films of 12 modifiers is studied. Optimum solvents for modifiers piezosensors are chosen. "Visual images" and sorption isotherms ethers are constructed. The sorbent sensitivity and the selectivity to investigated materials is estimated. Piezosensors for detection of ethers in a two-component mixture and equations for calculation of their quantitative content are offered. Alkyl acetate sorption additive character in a mix is established.

Keywords: ethyl acetate, butyl acetate, piezoquartz micro weighting, "visual images", sorption isotherms, mass sensitivity

Введение

Эфиры уксусной кислоты - этилацетат и бутилацетат – широко применяются в химической, лесной, лесоперерабатывающей, лакокрасочной, пищевой, парфюмерной промышленности, востребованы в качестве растворителей эфиров целлюлозы, различных смол, лаков, красок, нитролаков, хлоркаучуков, жиров, восков [1-3].

Контроль за содержанием эфиров в воздухе – одна из важнейших задач, так как алкилацетаты раздражают слизистую оболочку глаз и верхних дыхательных путей, обладают кожно-резорбтивным действием, при длительном воздействии накапливаются в организме и негативно влияют на нервную систему.

Цель исследования – определение этилацетата и бутилацетата в газовых средах с применением метода пьезокварцевого взвешивания.

Эксперимент

Определение ароматобразующих веществ в воздухе с применением пьезокварцевых микровесов включает модифицирование электродов резонатора раствором сорбента, ввод анализируемой пробы воздуха в ячейку детектирования и регистрацию аналитического сигнала.

Пьезокварцевые резонаторы АТ-среза с собственной частотой колебаний 8-10 МГц обезжиривали этиловым спиртом, модифицировали нанесением растворов сорбентов с последующим термическим удалением растворителя (метод статического испарения капли). Объем раствора модификатора регулировали в зависимости от необходимой массы сорбента. Массу пленки ($m_{пл}$, мкг) рассчитывали по уравнению Зауэрбрея [4]:

$$m_{пл} = \frac{\Delta F_{пл} s}{K_f F_0^2} \quad (1)$$

где $\Delta F_{пл}$ ($F_0 - F_{пл}$) – изменение частоты колебаний резонатора при нанесении пленки, Гц; K_f – градуировочная константа пьезоэлектрических микровесов (при н.у. $K_f = -2,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{Гц}^{-1}$); F_0 – собственная частота колебаний кварца, Гц; s – площадь электродов резонатора ($0,2 \text{ см}^2$).

В статическую ячейку детектирования [5] с модифицированным пьезосенсором вводили пробу воздуха с известным содержанием определяемого вещества c_0 . Концентрацию аналита в ячейке с рассчитывали с учетом разбавления:

$$c = c_0 \cdot \frac{V_{пр}}{V_{я}}, \quad (2)$$

где $V_{пр}$ – объем вводимой пробы, см^3 ; $V_{я}$ – объем ячейки детектирования, см^3 .

Сорбцию оценивали по величине аналитического сигнала ΔF_c , Гц (максимальное изменение частоты колебаний сенсора при сорбции).

Для оценки эффективности сорбции рассчитывали массовую чувствительность (S , Гц· $\text{м}^3/\text{мг}$) [6]:

$$S = \frac{\Delta F_c}{c}, \quad (3)$$

где ΔF_c – максимальное изменение частоты колебаний сенсора в парах аналита, Гц; c – массовая концентрация эфира в пробе, $\text{мг}/\text{м}^3$.

Для статистической обработки результатов эксперимента применяли следующие метрологические параметры.

Среднее значение единичных определений (\bar{x}) вычисляли по уравнению (4):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n} \quad (4)$$

где x_i – величина единичного определения; n – число экспериментов.

Среднеквадратичное отклонение (S_r) – меру разброса результатов эксперимента относительно среднего значения вычисляли по уравнению (5):

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (5)$$

Доверительный интервал ($\Delta \bar{x}$) рассчитывали по уравнению (6):

$$\Delta \bar{x} = \pm \frac{t(P, f) \cdot S_r}{\sqrt{n}}, \quad (6)$$

где $t(P, f)$ – коэффициент Стьюдента при выбранной доверительной вероятности P и числе степеней свободы $f = n - 1$.

Для определения грубых ошибок применяли критерий отклонения [7], равный

$$r = \frac{|\Delta x|_{\max}}{S_r} \sqrt{\frac{n}{n-1}}, \quad (7)$$

Обсуждение результатов

В качестве модификаторов электродов пьезокварцевых резонаторов применяли органические соединения различной полярности. Установлено [8], что отсутствует однозначная корреляция между эмпирическими параметрами селективности сорбентов, принятыми в газовой хроматографии, и количественными критериями распределения в системе газ – пленка модификатора на электродах пьезокварцевого резонатора. Параметры избирательности применимы для первичного выбора сорбентов при модификации пьезосенсоров. Для разделения эфиров в газовой хроматографии используют 1,2,3-три(β-цианэтокси)пропан (Трис-β-ЦЭП), твин-40, динонилфталат (ДНФ), тетрабензоатпентаэритрит (ТБПЭ), ди-2-этилгексилсебагинат (ДЭГСб), трифенилфосфат (ТФФ), полиэтиленгликоли 300 (ПЭГ-300) и 2000 (ПЭГ-2000), эфиры полиэтиленгликоля (сукцинат (ПЭГС), себагинат (ПЭГСб), фталат (ПЭГФ)), стеариновую кислоту [9].

Аналитический сигнал пьезоэлектрического масс-чувствительного сенсора с пленочным покрытием на электродах зависит не только от сродства сорбата и сорбента, важным фактором является выбор растворителя для сорбентов. Оптимальные растворители должны соответствовать следующим требованиям: химическая инертность к сорбционным фазам; отсутствие прочных сольватов; летучесть; высокая растворяющая способность. Установлено влияние природы растворителя на чувствительность и селективность определения. Для определения полярных соединений в качестве растворителя сорбентов рекомендуется толуол [10]. Твин-40, ПЭГФ и ПЭГ-300 в толуоле растворяются плохо, поэтому в качестве растворителя использовали ацетон. Для ПЭГ 2000 и ПЭГ сукцината применение толуола оказалось нецелесообразным, так как на пленках, формируемых из толуольных растворов, после 2-3 измерений происходит срыв автогенерации колебаний. Таким образом, к требованиям, которым должны удовлетворять растворители, необходимо добавить условия: высокая чувствительность пленочных покрытий, продолжительное время жизни пленки.

Сигналы индивидуальных пьезосенсоров системы при их одновременном экспонировании в парах равновесных газовых фаз ароматобразующих веществ группируются в общий (интегральный) выходной сигнал, который формирует узнаваемый ”визуальный образ“ запаха – лепестковую диаграмму с осями ΔF_c , Гц (аналитический сигнал пьезосенсоров матрицы). ”Визуальные образы“ равновесных газовых фаз алкилацетатов изображены на рис. 1. Диаграммы построены по средним значениям, определенным из серии четырех измерений. Относительное стандартное отклонение не превышает 12%.

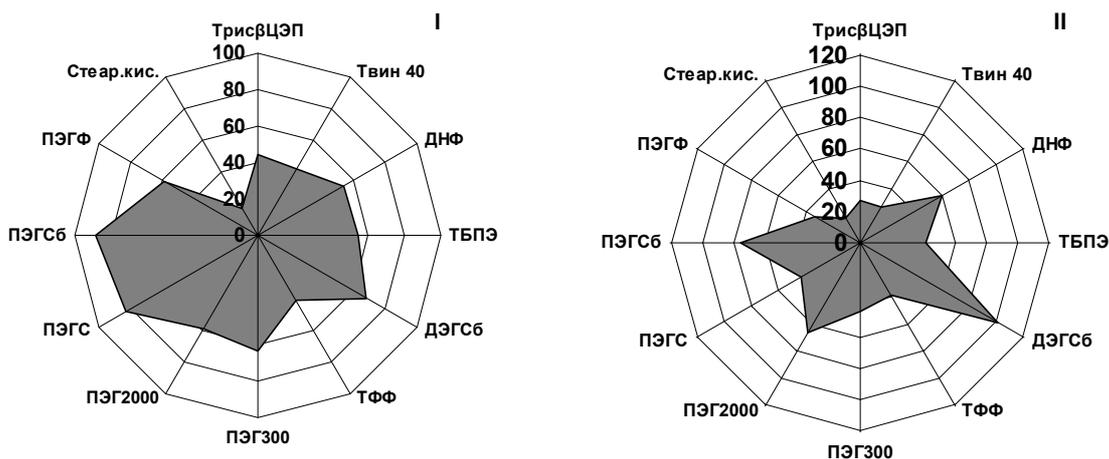


Рис. 1. "Визуальные образы", полученные при экспонировании в парах равновесных газовых фаз этилацетата (I) и бутилацетата (II)

По результатам эксперимента в идентичных условиях построены изотермы сорбции. В области изученных концентраций изотермы имеют линейный вид. На рис. 2 представлены изотермы сорбции бутилацетата на пленках наиболее эффективных сорбентов. Линейность изотерм позволяет сделать вывод о том, что "визуальный образ" не изменяется в пределах исследованных концентраций.

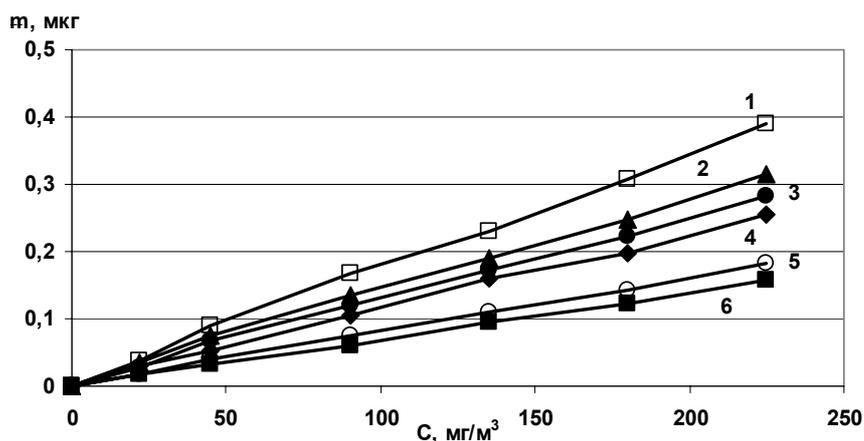


Рис. 2. Изотермы сорбции бутилацетата на пленках 1 – ДЭГСб, 2 – ПЭГСб, 3 – ПЭГ-2000, 4 – ДНФ, 5 – ПЭГ-300, 6 - ПЭГФ

Рассчитана массовая чувствительность пьезосенсоров (S_m , Гц·м³/мкг) на основе тонких пленок 12 модификаторов по отношению к ароматобразующим веществам. Полученные результаты иллюстрируют гистограммы мольной чувствительности некоторых модификаторов к парам эфиров (рис. 3). Чувствительность закономерно увеличивается в гомологическом ряду с увеличением молекулярной массы гомологов.

Для идентификации компонентов смеси входящие в ее состав вещества должны образовывать статистически различимые "визуальные отпечатки" при заданной доверительной вероятности. Оценим, являются ли значения ΔF , полученные при экспонировании этилацетата, для данного модификатора, грубыми промахами в выборке значений ΔF , полученных при экспонировании бутилацетата. Для определения грубых ошибок применяли критерий максимального отклонения

r_{max} (P, n) [7], взятый из соответствующих таблиц ($r_{max}(0,95; 4)=1,87$). r_{max} сравнивают с величиной r , если рассчитанное значение больше, чем табличное значение, то измерение признается ошибкой. В большинстве случаев это требование выполняется, таким образом «визуальные образы» статистически различимы. В таблице 1 представлены метрологические параметры сорбции – среднее значение, доверительный интервал, среднеквадратичное отклонение аналитического сигнала ΔF_c и критерий отклонения r .

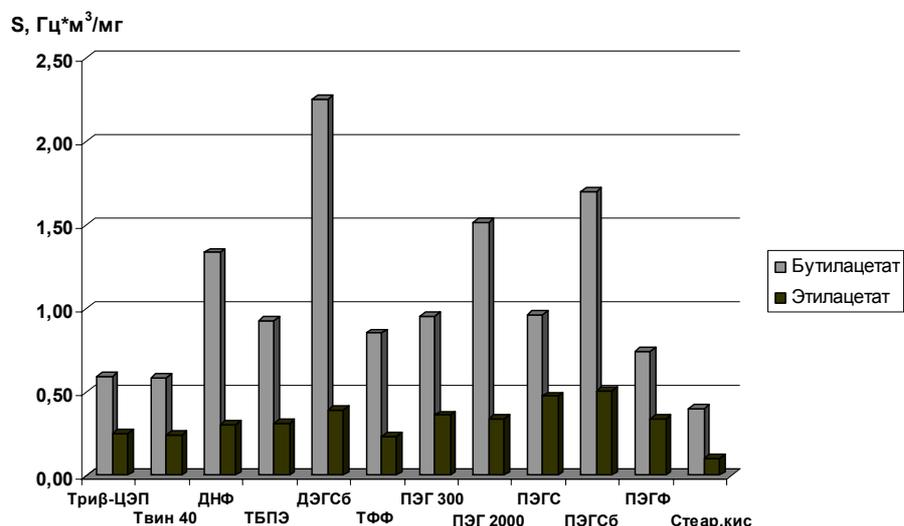


Рис. 3. Гистограмма чувствительности этилацетата и бутилацетата к изученным модификаторам

Таблица 1. Метрологические параметры сорбции этилацетата и бутилацетата; $n=4$; $P=0,95$; $t(0,95;3)=3,18$

Модификаторы	этилацетат		бутилацетат		r
	$\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$	S_r	$\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$	S_r	
Трис-β-ЦЭП	44,3±5,7	3,6	26,8±2,7	1,7	8,25
Гвин-40	42,0±3,9	2,4	26,3±2,7	1,7	8,59
ДНФ	53,5±2,1	1,3	60,3±4,0	2,5	2,42
ТБПЭ	53,5±4,0	2,5	41,8±4,2	2,6	3,61
ДЭГСб	69,0±4,5	2,8	100,3±5,4	3,4	10,56
ТФФ	41,0±2,2	1,4	38,5±4,8	3	0,58
ПЭГ-300	63,5±4,2	2,6	43,0±3,9	2,4	8,45
ПЭГ-2000	59,0±5,0	3,2	66,5±2,8	1,7	2,99
ПЭГС	83,3±7,2	4,5	42,3±2,0	1,3	32,67
ПЭГСб	88,5±5,9	3,7	76,0±4,3	2,7	3,82
ПЭГФ	59,5±6,0	3,8	33,5±4,2	2,6	10,21
Стеар.кислота	17,8±1,5	1,0	18,0±2,2	1,4	0,20

По величине критерия отклонения можно оценить селективность сорбентов. Наибольшей селективностью обладают ПЭГС и ДЭГСб. Эти модификаторы выбраны для определения содержания этилацетата и бутилацетата в двухкомпонентной смеси.

Сорбция паров эфиров в смеси имеет аддитивный характер, как и для ряда других систем [11, 12]. Установлено, что отклик модифицированного пьезокварцевого резонатора в парах многокомпонентных смесей больше суммы откликов в парах ее отдельных компонентов [12]. Это свидетельствует о том, что помимо заполнения активных сенсоров на поверхности пленки происходит образование ассоциатов между аналитами, сорбированными поверхностью модификатора, и находящимися в газовой фазе предэлектродного пространства. Для системы этилацетат – бутилацетат значения аналитического сигнала, полученные экспериментально, не выходят за границы доверительного интервала для значений, рассчитанных суммированием ΔF при экспонировании пьезосенсоров в парах индивидуальных эфиров (рис. 4). Вероятно, дополнительное взаимодействие между эфирами не происходит.

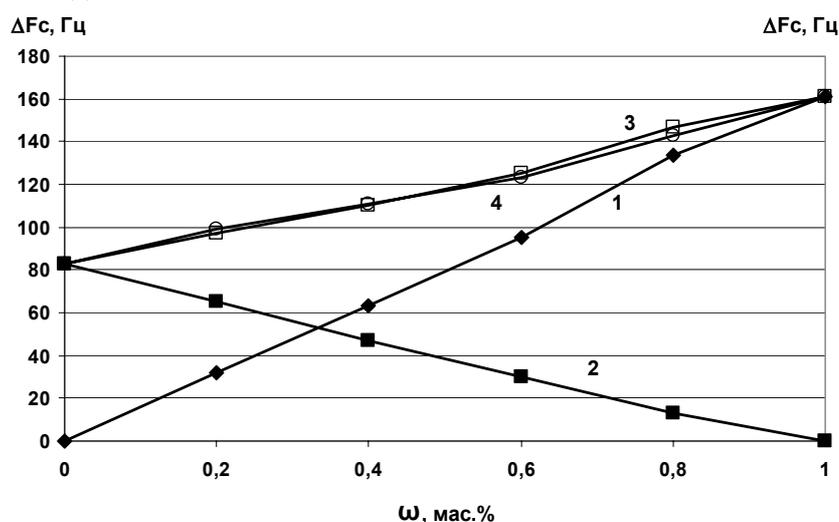


Рис. 4. Зависимость аналитического сигнала пьезосенсора с пленкой ПЭГС от содержания бутилацетата в двухкомпонентной смеси: 1 и 2 – аналитический сигнал при сорбции бутилацетата и этилацетата; 3 и 4 – аналитический сигнал, рассчитанный и полученный экспериментально в смеси эфиров

Таблица 2. Определение массовой доли эфиров в двухкомпонентной смеси; $n=4$, $P=0,95$

Введено		Найдено			
ω_3	ω_6	ω_3	S_r	ω_6	S_r
25	75	$27,8 \pm 5,2$	3,28	$74,9 \pm 1,2$	0,77
50	50	$54,0 \pm 8,7$	5,48	$49,7 \pm 0,8$	0,51
75	25	$79,9 \pm 9,1$	5,72	$24,4 \pm 1,5$	0,91

Для определения эфиров в двухкомпонентных газовых смесях предложены два пьезосенсора, характеризующиеся максимальной селективностью к эфирам (ПЭГС и ДЭГСб). Решая систему уравнений, соответствующих линейным участкам изотерм сорбции эфиров, получаем

$$\omega_3 = 0,80 \Delta F_c(I) - 1,91 \Delta F_c(II)$$

$$\omega_6 = 0,40 \Delta F_c(I) - 0,34 \Delta F_c(II),$$

где ω_3 и ω_6 – массовая доля (%) этилацетата и бутилацетата, $\Delta F_c(I)$ и $\Delta F_c(II)$ – аналитические сигналы, полученные при экспонировании в парах газовой смеси

эфиров пьезосенсоров, модифицированных пленками ДЭГСб и ПЭГС соответственно.

Правильность определения эфиров в смесях проверена методом введено – найдено (таблица 2).

Заключение

Изучена сорбция алкилацетатов C_2, C_4 на пленках пьезокварцевых резонаторов.

Получены ”визуальные образы“ эфиров. Статистическая различимость ”визуальных образов“ позволяет идентифицировать индивидуальные вещества. Форма ”визуального образа“ не зависит от концентрации ароматобразующего вещества в пределах исследуемых концентраций, что подтверждается линейностью изотерм.

Оценена чувствительность модификаторов к определяемым соединениям. Чувствительность увеличивается в гомологическом ряду с увеличением молекулярной массы.

Сенсоры на основе пленок ПЭГС и ДЭГСб рекомендуются для определения содержания этилацетата и бутилацетата в двухкомпонентной смеси. Предложены уравнения для определения процентного содержания эфиров в смеси. Погрешность расчетов не превышает 12%.

Список литературы

1. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. Л.: Химия, 1986. 207 с.
2. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. М.: Химия. 1989. 592 с.
3. Вредные вещества в окружающей среде / Под ред. В.А.Филова. Ч. 1, Санкт-Петербург: НПО «Профессионал», 2004. 456 с.
4. Sauerbrey G.G. Messung von Plattenschwingungen sehr kleiner Amplitude durch Lichtstrom-modulation // Z.Phys. 1964. Bd. 178. S. 457-471.
5. Коренман Я.И., Мельникова Е.И, Нифталиев С.И, Светолунова С.Е. Пат. РФ № 2288468 // Б.И. 2006. № 15. С. 549.
6. Кочетова Ж.Ю., Коренман Я.И., Кучменко Т.А., Раякович Л.В., Антонович Д. Сорбция трехкомпонентных смесей на тонких пленках природных полимеров // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. № 2. С. 200-206.
7. Грачев Ю.П., Плаксин Ю.М. Математические методы планирования экспериментов. М.: ДеЛи принт. 2005. 296 с.
8. Кудинов Д.А., Кучменко Т.А., Коренман Я.И. Микровзвешивание паров алкилацетатов C_2-C_5 на пленках полиэтиленгликоля и его эфиров // Сенсор. 2002. № 4. С.36-40
9. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир. 1987. 260 с.
10. Коренман Я.И., Страшила Н.Ю., Кучменко Т.А. Влияние природы растворителя на чувствительность и селективность определения анилина и толуидинов в воздухе методом пьезокварцевого микровзвешивания // Журнал аналитической химии. 2001. Т.56. № 12. С. 1282-1287.

11. Коренман Я.И., Попова Н.Н., Кучменко Т.А. Сенсорометрическое определение карбоновых кислот C_1 - C_3 в воздухе // Журнал аналитической химии. 2008. Т.63. № 1. С. 94-98.

12. Кочетова Ж.Ю. Определение легколетучих органических соединений в газовой фазе с применением пьезосорбционных сенсоров на основе синтетических и природных полимеров: дис. ...канд. хим. наук. - Саратов, Саратов. гос. ун-т, 2002. - 140 с.

Нифталиев Сабухи Ильич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии ВГТА, Воронеж

Niftaliev Sabukhi I. – head of chair of the general and inorganic chemistry, Doctor of Chemistry, Voronezh State Technological Academy, Voronezh, e-mail: sabukhi@gmail.com

Плотникова Светлана Егоровна - соискатель, инженер кафедры общей и неорганической химии ВГТА, Воронеж

Plotnikova Svetlana Ye. - Engineer of chair of the general and inorganic chemistry, candidate of science seeker, Voronezh State Technological Academy, Voronezh, e-mail: burkovasweta@yandex.ru