



УДК 54.062

Пьезосенсорное детектирование аммиака

Нифталиев С.И., Астапов А.В., Бакаева Ю.В.

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

Поступила в редакцию 9.12.2013 г.

Аннотация

Проведен анализ способов обнаружения аммиака, представлены результаты исследования сорбционных свойств различных модификаторов пьезосенсоров, предположительно селективных к аммиаку.

Ключевые слова: аммиак, воздух, пьезорезонансные сенсоры.

The analysis methods to detect ammonia, the results of the study of sorption properties of various modifiers of piezosensors presumably selective for ammonia.

Keywords: ammonia, air, piezoresonance sensors

Введение

Аммиак – весьма распространенный загрязнитель воздуха, который образуется на животноводческих фермах и птицефабриках, а также при производстве минеральных удобрений. По физиологическому воздействию аммиак относится к группе удушающего и нейротропного действия, способного при ингаляционном поражении вызвать токсический отек легких и тяжелое поражение нервной системы [1]. Поэтому обнаружение аммиака в вентиляционных газах является актуальной задачей

Теоретическая часть

Существуют несколько способов обнаружения аммиака в воздухе – индофенольный метод, пьезограмметрические сенсоры, жидкостные электрохимические сенсоры.

Индофенольный метод определения аммиака закреплен ГОСТом и основан на способности аммиака образовывать с гипохлоритом и фенолом в присутствии нитропрусида натрия индофенол, окрашивающий раствор в синий цвет, по интенсивности окраски которого определяют количество аммиака. Определению аммиака мешают ароматические амины и формальдегид. Данный метод является достаточно трудоемким [2].

Применение в газовом анализе широко распространенных жидкостных электрохимических сенсоров затруднено из-за малых сроков службы, а также возможных экстремальных колебаний влажности в рабочей атмосфере.

В настоящее время наиболее перспективными устройствами для химико-аналитического контроля газовых сред являются пьезограмметрические химические сенсоры – миниатюрные, недорогие, быстродействующие датчики. Избирательность и чувствительность пьезосенсоров определяются свойствами модификаторов его электродов. АТ-срез кварца резонатора [срез под углом $(35,15 \pm 1)$] минимизирует влияние температуры [3, 4]. Пьезорезонаторы с колебаниями «сдвиг по толщине» характеризуются наибольшей чувствительностью, а также минимальной зависимостью частоты колебаний от упругих свойств наносимого пленочного покрытия. Данный вид сенсоров используется в системах «E-nose» - «Электронный нос» или мультисенсорной установке для газового анализа.

Для обнаружения аммиака рекомендуется использовать гравиметрические пьезорезонансные сенсоры с газочувствительными слоями на основе аскорбиновой кислоты [5, 6].

Эксперимент

Для изготовления сенсоров были использованы стандартные кварцевые резонаторы АТ-среза частотой 8-10 МГц диаметром 13 мм [3]. В качестве трансдюсеров пьезокварцевых резонаторов применяли пластины α -кварца (SiO_2), характеризующиеся механической и термической прочностью, малым внутренним трением, стабильностью электрофизических параметров [7]. Это обеспечивает надежные метрологические характеристики датчиков на основе пьезоэлектрических кварцевых резонаторов [8]. Поверхность Al-электродов, предварительно обезжиренную этанолом, модифицировали равномерным нанесением хроматографическим микрошприцем вместимостью 10 мкл раствора сорбентов, что обеспечивало получение стабильных результатов и адгезию модификатора на поверхности электродов. Стабилизация показаний сенсора в результате высыхания газочувствительного слоя наблюдалась примерно через 15-20 часов после его нанесения. Показатель стабильности – сдвиг частоты колебаний в течение 1 мин, не превышающий 2 Гц [9].

Объем раствора модификатора регулировали в соответствии с оптимальной массой сорбента на электродах в зависимости от его свойств [9].

Модификаторы образуют на поверхности электродов тонкие и однородные по толщине пленки, устойчивые на воздухе (не окисляются и не разлагаются), характеризующиеся малой летучестью, высоким сродством к сорбатам, механической стабильностью (необходимо для проведения большого числа экспериментов на одной пленке) [7].

Мультисенсорная экспериментальная установка для газового анализа позволяла регистрировать частоту сенсоров, выводить эти показания в режиме on-line в компьютер, фиксировать и обрабатывать. Сенсоры были установлены в проточной ячейке, через которую продувался предварительно очищенный воздух. Аналитическим сигналом являлось изменение частоты колебаний сенсора в результате замены воздуха на пары аммиака (рис. 1).



Рис. 1. Зависимость частоты колебаний сенсора на основе аскорбиновой кислоты от времени при внесении аммиака

Уравнение Зауэрбрея [10] связывает изменение частоты колебаний кварцевого резонатора (Δf) с изменением массы электродов (Δm), соответствующим сорбции анализита:

$$\Delta f = -\frac{f^2}{\omega \cdot \rho} \cdot \Delta m,$$

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

После нанесения и измерения частоты покрытий в систему вносилась проба с различной концентрацией аммиака. Проба засасывается воздушным насосом через входной патрубок в термостатируемое кюветное отделение с установленной в ней матрицей сенсоров. На следующей стадии сенсоры экспонируются некоторое время в парах аммиака, при этом он взаимодействует с пленочным покрытием на поверхности электродов или проникает в объем активного элемента сенсора [11].

В течение измерительного интервала (5-8 минут) отклик сенсорной панели анализируется и передается на процессорный модуль. Затем в систему подается газ-носитель (воздух), чтобы удалить аммиак с поверхности и из объема активной части материала сенсора и подготовить прибор к проведению нового измерительного цикла [11]. Обработка полученных данных проводилась с помощью ЭВМ.

В качестве покрытий предположительно селективных к аммиаку были исследованы сульфат меди (II), аскорбиновая кислота, полистиролсульфоокислота, а также аминокислоты, такие как аминокислотная кислота, D,L – лизин, D,L – аланин. Все модификаторы, за исключением полистиролсульфоокислоты были взяты с концентрацией 10%.

Обсуждение результатов

Аскорбиновая кислота в качестве модификатора пьезокварцевых резонаторов является не стабильным во времени, хотя и показывает весьма хорошие результаты. Она десорбируется с поверхности резонатора с течением времени, что не позволяет работать с данным модификатором в течение 10-30 циклов (таблица 1).

В табл. 1 приведены данные по чувствительности S и числу анализов без замены покрытий пьезокварцевого резонатора n для всех изученных модификаторов.

Таблица 1. Чувствительность и число анализов без замены покрытий пьезокварцевого резонатора

| Модификаторы | S , Гц·мЗ/мг | n |
|----------------------|----------------|-----|
| D,L – аланин | 0.12 | 1 |
| D,L – лизин | 0.78 | 1 |
| ПССК | 0.24 | 60 |
| Аскорбиновая кислота | 0.45 | 30 |
| Сульфат меди | 0.08 | 5 |

Пленочное покрытие на основе сульфата меди оказалось достаточно стабильным во времени, но показало самую низкую чувствительность (таблица 1) по сравнению с остальными веществами, применяемых в качестве модификаторов (рис. 2).

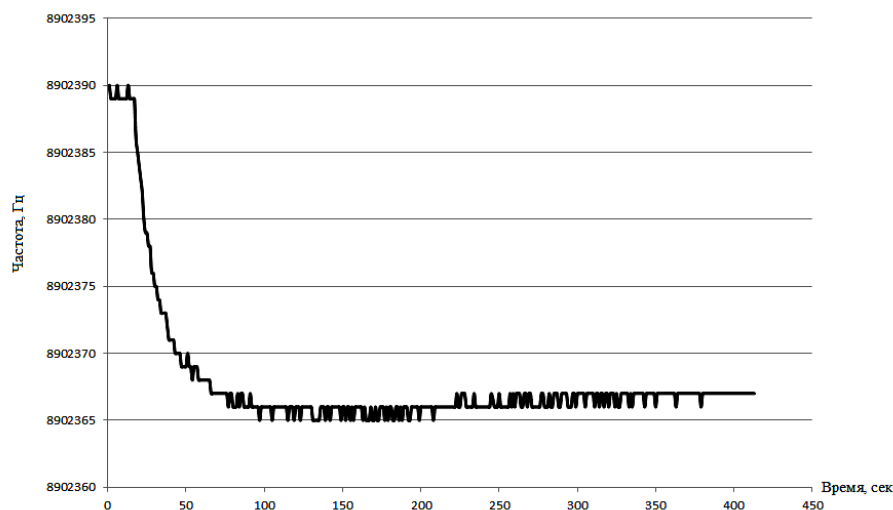


Рис. 2. Зависимость частоты колебаний сенсора на основе сульфата меди от времени при внесении аммиака

D,L – лизин и D,L – аланин в качестве модификатора пьезосенсора оказались не стабильными, после сорбции аммиака в них происходила десорбция, что может быть вызвано как сдвиговыми колебаниями пьезорезонатора, низкой молекулярной массой данного вещества так и другими внешними факторами.

Наиболее оптимальными свойствами обладает пленочное покрытие на основе полистиролсульфокислоты с концентрацией 0,035 моль/л (рис. 3). Несмотря на среднюю чувствительность модификатора к аммиаку, число анализов без замены покрытий пьезокварцевого резонатора у данного сенсора оказалось самым большим (табл. 1).

На выбранном сенсоре с покрытием на основе полистиролсульфокислоты были проведены измерения сорбции аммиака при концентрациях в воздухе 13-290 мг/м³. Интервал измеряемых концентраций включает значение ПДК [12]. По результатам измерений был получен график зависимости значений максимального аналитического сигнала пьезокварцевого резонатора от концентрации аммиака (рис. 4).

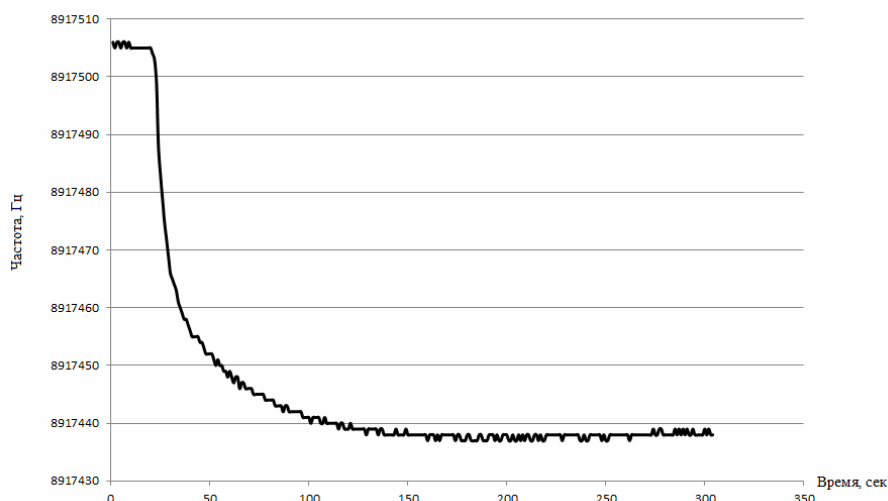


Рис. 3. Зависимость частоты колебаний сенсора на основе полистиролсульфо кислоты от времени при внесении аммиака

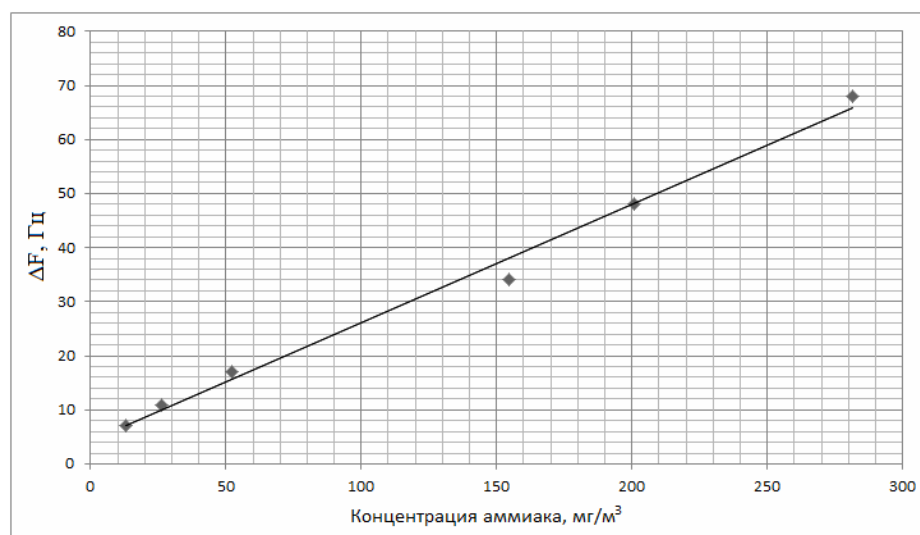


Рис. 4. График зависимости значений максимального аналитического сигнала пьезокварцевого резонатора от концентрации аммиака

Заключение

Таким образом, пьезорезонансные сенсоры с покрытием на основе полистиролсульфо кислоты обладают оптимальными параметрами по детектированию аммиака по сравнению с другими изученными сенсорами. Такие сенсоры могут использоваться при создании газоаналитических приборов, позволяющих проводить контроль содержания аммиака в вентиляционных выбросах, в воздухе рабочей зоны, т.е. на производстве.

Список литературы

1. Рабинович В. А., Хавин З. Я. "Краткий химический справочник" Л. 1978.

2.ГОСТ 17.2.4.03-81 Охрана природы. Атмосфера. Индофенольный метод определения аммиака.

3.Малов В.В. Пьезорезонансные датчики [Текст] / В.В. Малов // М.: Энергоатомиздат, 1989. – 272 с.

4.Михалев А.П. Закономерности сорбции паров хлорорганических углеводородов $C_1 - C_3$ на модифицированных кварцевых сенсорах [Текст] / А.П. Михалев, Я.И. Коренман, С. Копач, Д. Новак, М. Копач // Сорбц. и хроматогр. процессы. – 2001. – Т.1, № 3. – С. 25-28.

5.Каттралл Р.В. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000. 124 с.

6.Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры. М.: Техносфера, 2005. 336 с.

7.Воробьева Л.М. Адсорбционные свойства поверхности модифицированного α -кварца [Текст] / Л.М. Воробьева // Журн. физ. хим. – 1995. – Т. 69, № 4. – С. 668-672.

8.Безделкин В.В. Перспективные пьезоматериалы для построения пьезорезонансных чувствительных элементов датчиков [Текст] / В.В. Безделкин // Датчики и системы. – 1999. - № 7 – 8. – С. 53-57.

9.Кучменко Т.А. Аналитические возможности моносенсорной пьезорезонансной ячейки детектирования с открытым и закрытым входом [Текст] / Т. А. Кучменко, Я.И. Коренман, Д.А. Кудинов, Л.В. Раякович // Журн. аналит. хим. – 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1308-1313.

10. Кучменко Т.А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии [Текст] / Т.А. Кучменко. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад. – 2001. – 280 с.

11. Sauerbrey, G. G. Messung von plattenschwingungen sehr kleiner amplitude durch lichtstrom-modulation [Text] / G. G. Sauerbrey // Z. Phys. - 1964. Bd. 178. - S. 457-471.

12. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. - М., 1991.

Нифталиев Сабухи Илич оглы – д.х.н., проф., заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии, ВГУИТ, г. Воронеж. тел. (4732) 55-38-87

Niftaliev S.I. – Doctor of Chemistry, prof., Chair of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, VSYIT, Voronezh, e-mail: sabukhi@gmail.com

Астапов Алексей Владимирович – к.х.н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии, ВГУИТ, г. Воронеж

Астапов Алексей В. – к.х.н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии, ВГУИТ, Воронеж

Бакаева Юлия Викторовна – аспирант II года обучения кафедры неорганической химии и химической технологии, ВГУИТ, Воронеж

Bakaeva Yu.V. – postgraduate year of training Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, VSYIT, Voronezh