

УДК 543:27

ПЬЕЗОСЕНСОРНЫЙ ДЕТЕКТОР ДЛЯ РАЗДЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ В ВОЗДУХЕ

Коренман Я.И., Попова Н.Н., Кучменко Т.А.

*Гударственная технологическая академия,**Воронеж, Россия*

Изучены количественные и кинетические параметры сорбции кислот на сорбентах различной природы и полярности. Оценена чувствительность модификаторов электродов пьезокварцевых резонаторов к парам муравьиной и уксусной кислот. Оптимизирована стадия формирования пленок на электродах (способ нанесения и масса). Разработан способ раздельного определения муравьиной и уксусной кислот в воздухе при совместном присутствии с применением пьезосенсорного детектора.

В современном аналитическом приборостроении актуальна разработка миниатюрных, работающих в режиме реального времени устройств для определения вредодействующих и токсичных веществ в воздухе, к которым, в частности, относятся муравьиная и уксусная кислоты, представляющие опасность для здоровья человека не только при концентрациях на уровне ПДК (1 – 5 мг/м³), но и вследствие эффекта кумулятивности при более низких концентрациях [1 – 4]. При чрезвычайных ситуациях источники муравьиной и уксусной кислот классифицируются как стойкие очаги быстрого поражения [2]. Их определение необходимо для прогнозирования и получения оперативных данных об опасных производственных объектах, возможных масштабах аварий и степени проявления неблагоприятных факторов, а также для диагностики на уровне ПДК в воздухе рабочей зоны. Для определения опасных веществ в воздухе широкое применение получил метод пьезокварцевого микровзвешивания.

Цель исследования – разработка чувствительного и селективного пьезосорбционного детектора к парам муравьиной и уксусной кислот, предназначенного для их раздельного определения в воздухе.

Исследования проводили на экспериментальной установке включающей блок питания, ячейку детектирования с жестко закрепленными пьезокварцевыми резонаторами (ПКР) объемных акустиче-

ских волн, электроды которых предварительно модифицировали сорбентами, компрессор, двухканальный электронно-счетный частотомер, совмещенный с персональным компьютером. В работе применяли ПКР АТ-среза с собственной резонансной частотой 10 – 15 МГц, материал электродов Al₂O₃, диаметр 5 мм [5].

Массу пленки (тпл, мкг) рассчитывали по уравнению Заурбрея [6]. Эффективность сорбции оценивали по величине аналитического сигнала (максимальное изменение частоты колебаний сенсора при сорбции) [5, 7, 8 – 10]. Концентрацию кислот в ячейке детектирования до начала сорбции с учетом разбавления их насыщенными паров лабораторным воздухом рассчитывали по приведенному уравнению Менделеева – Клапейрона [5, 7, 8 – 10]. Чувствительность пьезосенсоров к сорбируемым кислотам рассчитывали как отношение отклика ПКР с пленкой (пьезосенсор) к концентрации кислоты в газовой пробе [5]. Кинетические параметры сорбции оценивали по времени полной равновесной сорбции [9].

Априори выбор сорбентов осуществляли с учетом критериев селективности по отношению к определяемым кислотам (константы Мак-Рейнольдса, коэффициенты Рошнайдера), а также природы сорбата и сорбента, их полярности. В качестве сорбентов нами изучены стандартные хроматографические фазы – полистирол

(ПС), Тритон X-100, эфиры полиэтиленгликоля – адипинат, сукцинат, себацинат, тетрабензоат пентаэритрита, поливинилпирролидон, Апиэзон N, Апиэзон L, сквалан, Tween-40 [11, 12].

Помимо хроматографических фаз для модификации электродов ПКР применяли β -аланин, глицин, натриевую соль этилендиаминоазобензолсульфо кислоты (ЭДБСК), дибензо-18-краун-6, пчелиный клей, пчелиный воск [5]. Выбор этих соединений для модификации электродов ПКР обусловлен физико-химическими свойствами сорбентов и определяемых кислот.

Пленки на электродах ПКР формировали следующими способами:

– статическое испарение капли раствора сорбента или послойное нанесение растворов двух сорбентов микрошприцем на поверхность электродов ПКР (I);

– погружение ПКР в раствор сорбента (II) или в смесь растворов двух сорбентов (III).

В качестве растворителей применяли дистиллированную воду, ацетон и спирт классификации чда.

Выбор оптимального способа нанесения пленок на электроды ПКР осуществляли путем их формирования из растворов сорбентов одинаковой концентрации. Критерий оптимизации – воспроизводимость массы и сорбционной емкости пленок.

При формировании пленок способом II погрешность на стадии нанесения пленки модификатора ниже по сравнению со способом I. Поэтому для дальнейших исследований пленки формировали способом погружения электродов ПКР в растворы сорбентов, исключение составляют пленки аминокислот, которые растворяли в воде. Вследствие плохого смачивания водой кварцевой пластинки и электродов ПКР тонкую и равномерно нанесенную пленку получить невозможно. Пленки, сформированные из растворов аминокислот, дибензо-18-краун-6 и ЭДБСК, неустойчивы на воздухе, сигнал пьезосенсора без нагрузки нестабилен (более 100 Гц/мин), поэтому их закрепляли на полимерной основе, в качестве которой выбрали пленку полистиро-

ла, характеризующуюся стабильностью и минимальным дрейфом нулевого сигнала пьезосенсора. Пленки из растворов аминокислот и дибензо-18-краун-6 наносили способом I на предварительно сформированную подложку. Для формирования пленки ПС–ЭДБСК их растворы с концентрацией 10 мг/см³ предварительно смешивали в объемном соотношении 4 : 1, в полученный раствор погружали электроды ПКР. Избыток растворителя из пленок удаляли в сушильном шкафу. Оптимальные массы устанавливали экспериментально, они составляют 20 – 25 мкг. Объем вводимой пробы газовой фазы 3 см³ [8 – 10]. Условия детектирования предусматривают инжекторный ввод пробы в закрытую ячейку при температуре окружающей среды (20 ± 1 оС).

Примененные модификаторы характеризуются перекрестной избирательностью к муравьиной и уксусной кислотам, поэтому для их отдельного определения необходимы два пьезосенсора при условии, что один из них – селективный. Этому условию соответствуют сенсоры, электроды которых модифицированы пленками ПС – ЭДБСК (способ III) и ПС – β -аланин (способ I, послойно).

Установлено, что продолжительность сорбции муравьиной кислоты на пленке ПС – ЭДБСК в зависимости от ее концентрации составляет 20 – 175 с, уксусной – 40 – 215 с. При экспонировании пьезосенсора, модифицированного пленкой ПС – β -аланин, в парах кислот время сорбции практически не различается (5 – 10 с). Пределы обнаружения муравьиной кислоты пьезосенсорами с пленкой ПС – ЭДБСК – 10 мг/м³, с пленкой ПС – β -аланин – 1 мг/м³; уксусной кислоты – с применением обоих пьезосенсоров – 1,0 мг/м³. Пьезосенсор с пленкой ПС – ЭДБСК селективен по отношению к кислотам, т.к. его мольная чувствительность к муравьиной кислоте на порядок ниже, чем к уксусной [13].

При экспонировании ПКР, модифицированного пленкой ПС– β -аланин, в парах индивидуальных кислот имеются линейные участки, соответствующие концентрациям муравьиной и уксусной кислот

1 – 10 мг/м³. На пленке ПС – ЭДБСК, избирательной к уксусной кислоте, изотерма сорбции при экспонировании пьезосенсора в ее парах имеет два линейных участка соответствующих концентрациям 1 – 15 мг/м³ и 15 – 30 мг/м³. При экспонировании пьезосенсора на основе ПС – ЭДБСК в парах муравьиной кислоты в области низких концентраций также установлены два линейных участка при концентрациях 1 – 10 мг/м³ и 10 – 70 мг/м³.

Таким образом, раздельное определение кислот возможно как на уровне ПДК, так и при более высоких концентрациях. На уровне ПДК достаточно экспонировать пьезосенсоры в парах кислот 20 с, при определении более высоких концентраций кислот – 1,5 – 2 мин, т.к. при увеличении концентрации возрастает продолжительность сорбции уксусной кислоты на пленке ПС – ЭДБСК.

На основе уравнений регрессии, полученных при сорбции индивидуальных кислот и их смесей пьезосенсорами, получены уравнения для расчета концентрации муравьиной и уксусной кислот в смеси.

Правильность определения кислот с применением пьезосенсорного детектора проверено методом "введено-найдено". Для этого градуировали пьезосенсоры в парах индивидуальных кислот и вводили в полученные для расчета формулы коэффициенты регрессионных уравнений. Готовили смеси с известными концентрациями кислот в газовой фазе (1 – 10 мг/м³), отбирали пробу равновесной газовой фазы и инжестировали ее в ячейку детектирования с двумя пьезосенсорами. После экспонирования пьезосенсоров в пробе воздуха в течении 20 с рассчитывали концентрации кислот по полученным уравнениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Химическая энциклопедия: Т.3. М.: Большая Рос. энцикл. – 1992. – 639 с.
2. Беспямятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: Справочник. Л.: Химия. – 1985. – 528 с.
3. Перегуд Е.А., Быховская М.С., Гернет Е.В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. М.: Химия. – 1970. – 360 с.
4. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС. – 2002. – 304 с.
5. 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. – 2002. – 180 с.
6. Sauerbrey G. G. // Z. Phys. – 1964. – Bd. 178. – № 2. – S. 457 – 463.
7. Кучменко Т.А., Куудинов Д.А., Коренман Я.И. Изучение сорбции алкилацетатов и кетонов на тонких полимерных пленках методом пьезокварцевого микровзвешивания // Сорбц. и хромат. проц. – 2001. – № 5. – С. 1092 – 1100.
8. Силина, Ю.Е. Определение легколетучих компонентов строительных материалов в воздухе помещений с применением масс-метрических преобразователей: дис. ... канд. хим. наук: Саратов. – 2005. – 166 с.
9. Коренман Я.И., Кучменко Т.А., Сулейманов С.М., Смагина Н.Н. Кинетика и механизм сорбции карбоновых кислот С₁ – С₃ на эфирах полиэтиленгликоля // Сенсор. – 2005. – № 1. – С. 27 – 29.
10. Коренман Я.И., Кучменко Т.А., Смагина Н.Н. Исследование сорбции карбоновых кислот С₁ – С₄ на эфирах полиэтиленгликоля с применением пьезосенсоров // Сенсор. – 2005. – № 2. – С. 19 – 24.
11. Коцев Н., Пецев. Н. Справочник по газовой хроматографии: Справочник. М.: Мир. – 1987. – 260 с.
12. Король А. Н. Неподвижная фаза газо-жидкостной хроматографии. Киев: Наукова думка. – 1969. – 252 с.
13. Кучменко Т.А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2001. 280 с.

The piezosensor detector for separate definition of formic and acetic acids in air

Korenman Ya.I., Popova N.N., Kuchmenko T.A.

*State Technological Academy,**Voronezh, Russia*

Quantitative and kinetic parameters of acids' sorption on sorbents of different nature and polarity are investigated. Sensitivity of modifiers of piezoquartz resonators electrodes to vapors of formic and acetic acids is estimated. The stage of films formation on electrodes (a way of formation and weight) is optimized. A way a separate definition of formic and acetic acids in the air is developed at a mutual presence with an application of the piezosensors detector.