

УДК 543.38

Ассистент А.А. Шуба, доцент А.В. Никулина,
студент В.В. Глушенкова, студент Е.А. Швенк
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра физической и аналитической химии.
тел. (473) 255-07-62
E-mail: nik_a_68@mail.ru

Assistant A.A. Shuba, associate Professor A.V. Nikulina,
student V.V. Glushenkova, student E.A. Shvenk
(Voronezh state university of engineering technology) Department of physical and analytical chemistry.
phone (473) 255-07-62
E-mail: nik_a_68@mail.ru

Особенности определения токсикантов в природных водах повышенной солености методом пьезокварцевого микровзвешивания

The features of toxicants detection in natural waters with high salts content using piezoelectric quartz crystal microbalance

Реферат. В работе обсуждаются особенности детектирования микроколичеств токсикантов (аммиака, бутанола-2, толуол) в природных водах с различным содержанием солей методом пьезокварцевого микровзвешивания на газоанализаторе «МАГ-8» с инъекционным вводом пробы. Предварительно пробы морской воды были ранжированы на группы по значениям электропроводности, общей жесткости и минерализации воды. Пьезокварцевое микровзвешивание равновесной газовой фазы над пробами морской воды проводили в восьмисенсорной ячейке (модификаторы электродов – многослойные углеродные нанотрубки, прополис (пчелиный клей), ПЭГ-2000, полиэтиленгликоль себацинат, динонилфталат, триоктилфосфат, метиловый красный на подложке из полистирола, Тритон X 100) в статистических условиях. Модификаторы электродов подбирали по критериям минимальной чувствительности к парам воды и различной (перекрестной) чувствительности к парам антропогенных загрязнителей. Первичной аналитической информацией массива сенсоров является интегральная характеристика смеси газов над пробой воды – «визуальный отпечаток» сенсоров. Показана зависимость площади «визуального отпечатка» откликов массива сенсоров от солености и электропроводности проб морской воды. Методом добавок установлен характер влияния микроколичеств аммиака, бутанола-2, толуола на суммарный показатель массива сенсоров. Оценена возможность идентификации токсикантов в модельных растворах по выбранным идентификационным параметрам A_{ij} . Показана возможность классификации проб морской воды с добавлением токсикантов по параметрам эффективности сорбции и оптимизация массива пьезосенсоров для анализа природных вод с обработкой выходных данных сенсоров методом главных компонент. Наиболее значимыми для дифференциации проб воды по виду загрязнителя являются отклики сенсоров с пленками полиэтиленгликоль себацинат, динонилфталат, триоктилфосфат, а также, в меньшей степени, электропроводность природной воды.

Summary. In this article we discuss the features of detection of microconcentration toxicants (ammonia, butanol-2, toluene) in natural waters with different salt concentration using the piezoelectric crystal quartz microbalance on gas analyzer "MAG-8" with injection input of sample. The samples of sea water were classified into groups by values of electro conductivity, total mineralization and hardness. Piezoelectric microbalance of equilibrium gas phase over sea water samples carried out in eight-sensors chamber (electrodes modifiers – multilayer carbon nanotubes, propolis (bees wax), polyethylene glycol 2000, polyethylene glycol sebacate, dinonylphthalate, three octylphosphate, methyl orange with polystyrene, Triton X-100) in static condition. The electrodes modifiers were chosen by criteria of minimal sensitivity to water vapors and different (crossing) sensitivity to vapors of anthropogenic pollutants. The primary analytical information of sensors array is integral characteristic of gases mixtures over water sample – "visual print" of sensors. It has been shown the dependence of "visual print" square of sensors array responses on concentration salts and electro conductivity of sea water samples. Using the methods of additives it is established the behavior of influence the microconcentration of ammonia, butanol-2, toluene on summary indicator of sensor array. The possibility of toxicant identification in model solutions using selected identification parameters A_{ij} is demonstrated. It has been shown the classification of sea water samples with toxicants additives by parameters of sorption efficiency and optimization of piezosensors array for analysis of natural water using the processing of sensors output data by principal component analysis. The most significant to separation of water samples with toxicant there are responses of sensors with films from polyethylene glycol sebacate, dinonylphthalate, three octylphosphate, and the electro conductivity of natural water is less significant.

Ключевые слова: пьезокварцевое микровзвешивание, природные воды, определение микроколичеств токсикантов, бутанол-2, толуол, аммиак.

Keywords: piezoelectric quartz crystal microbalance, natural waters, detection of toxicants microconcentration, butanol-2, toluene, ammonia.

© Шуба А.А., Никулина А.В.,
Глушенкова В.В., Швенк Е.А., 2015

Актуальность инструментальной оценки органолептики – «оцифровка» качественных показателей – очевидна для природных объектов, запах которых не всегда безопасен и характеризуется приятными оттенками. К таким объектам относятся, в том числе, воды различного происхождения – от питьевых, природных до сточных и очищенных.

Проблема «оцифровки» запаха воды связана с несколькими факторами:

– большим разнообразием и переменным составом вод, и, следовательно, сложностью составления интегральной средней характеристики (стандарта);

– отсутствием метода, позволяющего зафиксировать легколетучие компоненты в пробе воды без дополнительных методов пробоподготовки (отгон, концентрирование, сорбция).

В связи с этим в последнее время все более популярны методы анализа, позволяющие составлять интегральные характеристики объекта и оценивать их изменения, например, анализаторы газов с методологией «электронный нос».

Анализ состава вод методом пьезокварцевого микровзвешивания (ПКМВ) основан на сорбции различными модификаторами пьезокварцевых сенсоров паров легколетучих веществ из равновесной газовой фазы (РГФ), отобранной над анализируемыми водами.

Цель работы – установление особенностей детектирования и идентификации органических соединений в природных водах с различным уровнем минерализации с применением выходных данных массива пьезосенсоров и их обработкой методом главных компонент.

В качестве объектов исследования выбраны органические соединения (ч.д.а.) – толуол, бутанол-2, аммиак и их водные растворы на уровне 50 ПДК_{с.с.}; а также 11 проб морской воды (таблица 1). В качестве стандарта выбрана дистиллированная вода.

Исследования проводили на восьмиканальном газоанализаторе «МАГ-8» с инжекторным вводом пробы анализата. В качестве измерительных элементов использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы (ПКР) с базовой частотой колебаний кварцевой пластины 10 МГц (ОАО «Пьезо», Москва). В качестве модификаторов ПКР выбраны многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), прополис (пчелиный клей, ПчК), полиэтиленгликоль 2000 (ПЭГ 2000), полиэтиленгликоль себацинат (ПЭГСб), динонилфталат (ДНФ), триоктилфосфат (ТОФО), метиловый оранжевый с полистерольной подложкой (МОсПС), тритон X 100 (ТХ-100). Поверхность электродов ПКР с двух сторон модифицировали равномерным нанесением раствора или фазы

сорбента для получения стабильных пленок и обеспечения адгезии модификатора к поверхности электродов.

Т а б л и ц а 1

Описание объектов исследования
(пробы с высокой минерализацией)

№	Пробы	Место отбора
Стандарт 1	Вода дистиллированная	ВГУИТ, ЦКП
Стандарт 2	Вода питьевая	г. Воронеж (Россия)
1	Черное море	г. Ялта (Россия)
2	Каспийское море	г. Дербент (Россия)
3	Белое море	г. Архангельск (Россия)
4	Азовское море	г. Ейск (Россия)
5	Залив Ангелов	г. Ницца (Франция)
6	Красное море	г. Хургада (Египет)
7	Залив Акаба	г. Акаба (Иордания)
8	Средиземное море	г. Малага (Испания)
9	Атлантический океан	г. Порту (Испания)
10	Мертвое море	г. Эйвбокек (Израиль)
11	Пролив Ла-Манш	г. Брайтон (Англия)

Для анализа с применением массива сенсоров 5 см³ индивидуальных тест-веществ и 50 см³ модельных растворов и морской воды помещали в стеклянные пробоотборники объемом 100 см³ с полиуретановой мембраной на 20 мин для насыщения газовой фазы парами веществ. Методом дискретной газовой экстракции отбирали 3 см³ равновесной газовой фазы из пробоотборников и вкалывали в ячейку детектирования прибора.

В специальном программном обеспечении одновременно фиксировали показания отдельных сенсоров через определенное время и формировали в виде лепестковой диаграммы (кинетический «визуальный отпечаток»), площадь и форма которой характеризует состав анализируемой пробы. Форма выходных кривых сенсоров – хроночастотограммы – гиперболические или S-образные, в зависимости от природы анализата и селекторного слоя ПКР.

Дополнительно для проб морской воды определяли общую минерализацию гравиметрическим методом [1], электропроводность – кондуктометрическим методом [2] и общую жесткость воды [3] – комплексонометрическим титрованием.

По значениям общей минерализации, электропроводности и общей жесткости пробы объединены в группы (таблица 2).

Т а б л и ц а 2

Общая минерализация, электропроводность и жесткость проб морской воды

№	Наименование источника отбора	Общая минерализация, г/1000 г	Электропроводность, мСм	Общая жесткость, ммоль/дм ³
1	Черное море	18,3	27,1	70,0 – 65,0
2	Каспийское море	12,9	17,9	88,7 – 73,5
3	Белое море	26,4	36,9	95,0 – 84,7
4	Азовское море	11,9	19,8	–
5	Залив Ангелов	–	56,5	130,6
6	Красное море	42,5	61,7	356,0
7	Залив Акиба	0,5	1,1	30,0
8	Средиземное море	40,6	58,3	196,0 – 161,0
9	Атлантический океан	38,3	54,3	126,0
10	Мертвое море	360,2	171,6	5750,0
11	Ла-Манш	36,0	53,4	126,0

Сравнение значений показателей следует проводить внутри этих групп, практически исключив влияние разности химического (солевого) состава:

пресная: № 7;

солончатая: №№ 1, 2, 4;

с морской соленостью: №№ 3, 5, 6, 8, 9, 11;

рассол: № 10.

Для установления природы экозагрязнителей изучили сорбцию равновесной газовой фазы (РГФ) над 11 пробами морской воды и природной воды с высоким уровнем минерализации. Легколетучие соединения морей представлены неорганическими и отдельными органическими газами.

Известно, что главными факторами, влияющими на сигнал пьезосенсора, являются масса покрытия и концентрации сорбата в пробе. Увеличить отклик пьезосенсора при детектировании аналита на уровне микроконцентраций возможно путем существенного увеличения сорбционного сродства пленок на электродах и таким образом повышения степени сорбции более 3-10 %. В данной работе выбраны пленки сорбентов, проявляющие высокую чувствительность к легколетучим органическим соединениям, серо-, азотсодержа-

щим газам, например, по сигналу сенсора с пленкой из УНТ в массиве можно оценить содержание неорганических газов (азот, кислород, углекислый газ).

Ранее установлено, что содержание солей существенно влияет на перераспределение легколетучих органических соединений, в том числе поверхностно-активных, между водной и газовой фазой, что определяет величину отклика массива сенсоров.

Установлено, что сигналы сенсоров с различными пленками по-разному изменяются в РГФ над пробами воды с различной минерализацией (таблица 3). Пробы объединены в группы по уровню минерализации.

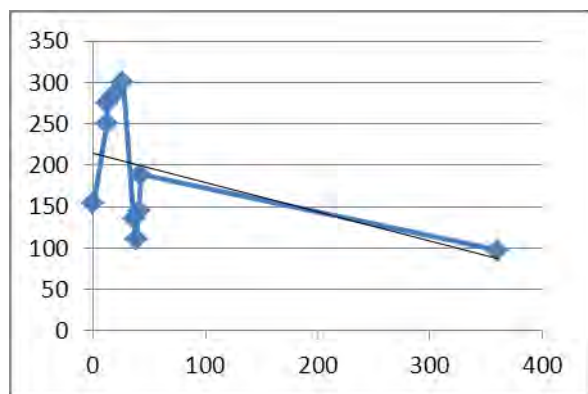
Т а б л и ц а 3

Максимальное значение падения частоты колебания сенсора и площадь «визуального отпечатка» откликов массива сенсоров при инъекции РГФ над пробами

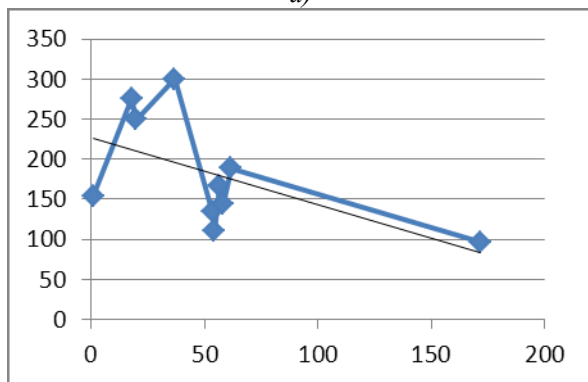
№ пробы	Модификаторы электродов ПКР								S _{в.о.} , Гц.с
	УНТ	Пч К	ПЭГ 2000	ПЭГ сб	ДНФ	ТОФО	МОеПС	ТХ-100	
7	5	6	10	17	2	7	4	11	154
1	7	7	13	23	3	9	8	13	284
2	6	7	12	21	3	12	11	10	275
4	6	7	12	22	4	5	8	12	250
3	6	7	13	20	4	10	9	14	300
5	5	6	10	17	2	5	7	10	167
6	5	5	11	18	4	7	5	12	188
8	5	6	10	17	3	3	3	10	145
9	4	5	8	14	2	3	5	10	110
11	5	4	9	16	2	7	5	10	135
10	4	5	8	12	2	5	5	7	97

Для удобства интерпретации данных построим графическую зависимость площади «визуального отпечатка» откликов сенсоров (S_{в.о.}) от солености и электропроводности (рисунок 1).

Характер зависимостей, представленных на рисунке 1, идентичен для проб и не подчиняется четко выраженной закономерности. Однако, в первом приближении, можно говорить об общей тенденции снижения аналитического сигнала массива сенсоров с увеличением содержания солей в пробах. Это соответствует ранее установленным зависимостям микровзвешивания и связано с уменьшением давления насыщенных паров воды и других соединений в солевых растворах.



а)



б)

Рисунок 1. Зависимость $S_{в.о.}$ (Гц.с) от солёности (а) и электропроводности (б) проб.

При этом небольшие флуктуации параметров массива сенсоров для проб с близкой минерализацией связаны с нативной природой других растворенных соединений. Так пробы 5, 8, 9, 11 характеризуются близкими параметрами электропроводности (содержание солей), но различия в отклике массива сенсоров в их РГФ достигают для этих проб 65 % (от 100 Гц.с – для 9 и до 167 Гц.с – для 5-й). Аналогично ведут себя пробы из группы «солончатые» - 1, 2, 4. Однако с учетом погрешности измерения, различия внутри этой группы не значимы. Что подтверждает близость химического состава вод Черного, Каспийского, Азовского морей.

Проследим изменения площади «визуального отпечатка», вызванные добавлением толуола, бутанола-2 и аммиака на уровне 50 ПДК в пробы 1, 2, 4, как наименее различающиеся по составу, и 10, 11, принадлежащие к другим группам морей (таблица 4).

Установлено, что характер влияния неполярного толуола и поверхностно-активного соединения (ПАВ) – бутанола-2 различный внутри групп вод. Так добавление толуола в воды с невысокой минерализацией приводит к уменьшению суммарного сигнала массива сенсоров, а в более соленые – к увеличению отклика вследствие эффекта высаливания.

Зависимость площади «визуального отпечатка» откликов массива сенсоров от вида токсикантов

№ пробы	$S_{в.о.}$, Гц.с			
	Без добавок	Толуол	Бутанол-2	Аммиак
1	284	201	385	145
2	275	259	296	116
4	250	227	326	–
11	135	219	357	155
10	97	127	314	80

Бутанол-2 приводит к увеличению откликов массива сенсоров относительно стандарта для всех проб воды, но эффект увеличения более значителен для вод морской солёности и рассола. Аммиак практически не изменяет или несколько занижает величину суммарного показателя массива сенсоров.

Для идентификации тест-веществ в модельных растворах рассчитаны параметры A_{ij} (параметр эффективности сорбции, рассчитываемый как отношение сигналов двух ПКР через определенное время сорбции – является мерой относительной чувствительности двух пьезосенсоров по отношению к сорбату, наиболее близок по сути к критерию селективности) для воды и модельных растворов толуола, бутанола-2, аммиака с концентрацией, соответствующей уровню 50 ПДК_{с.с.} (таблица 5).

Т а б л и ц а 5

Идентификационные параметры A_{ij} при инъекции РГФ над водой и паров модельных растворов с концентрацией 50 ПДК_{с.с.}, $V_{РГФ} = 3 \text{ см}^3$, $V = 60 \text{ см}^3$

Аналит	A_{ij}	
	ПчК/ТОФО	ПЭГСб/ТХ-100
Вода	1,00	0,57
Бутанол-2	0,12	0,46
Толуол	0,60	0,77
Аммиак	0,75	1,69

Установлено, что по значениям параметров A_{ij} для отношения сенсоров с пленками ПчК/ТОФО возможна идентификация бутанола-2, для отношения сенсоров с пленками ПЭГСб/ТХ-100 – аммиака (таблица 5).

Для оценки возможности обнаружения токсикантов в водных средах применили моделирование матрицы результатов ПКМВ одиннадцати проб воды различной минерализации ме-

тодом главных компонент (МГК) [4, 5]. В качестве переменных выбраны площадь «визуальных отпечатков» сигналов массива сенсоров над пробами воды ($S_{в.о.}$), ее электропроводность (κ), а также информативные для выбранного массива сенсоров идентификационные параметры A_{ij} , а именно для соотношений сенсоров с пленками ПчК/ДНФ, ПчК/ТОФО, ПЭГ-2000/ДНФ, ПЭГ-2000/ТОФО, ПЭГ-2000/МОсПС, ПЭГСб/ДНФ, ПЭГСб/ТОФО, ПЭГСб/ТХ-100, ТОФО/ТХ-100.

Установлено, что оптимальным является использование 4-х главных компонент с объясненной дисперсией 90 %. По первой и четвертой главным компонентам возможно преимущественно выделить группы проб воды с различными токсикантами (выделено областями, рисунок 2).

Следует отметить, чем выше содержание ионов в воде, тем сложнее идентифицировать токсикант, например, пробы № 6 и 10 с аммиаком и толуолом расположены в одной области. Показано, что с увеличением молекулярной массы токсиканта уменьшаются различия между пробами воды, так группа проб воды с добавлением толуола меньше остальных, только пробы с наименьшей (№ 7) и наибольшей минерализацией (№10) отстранены от группы.

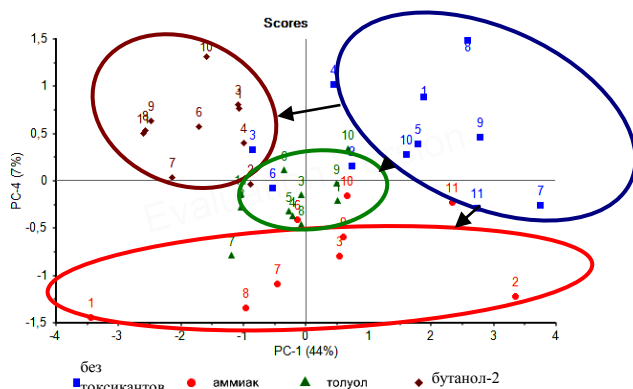


Рисунок 2. График счетов МГК-модели проб воды различной минерализации с добавлением токсикантов

Установлено, что наибольший вклад в разделение проб на группы вносят идентификационные параметры для сенсоров с пленками ПЭГСб, ДНФ и ТОФО, а также площадь «визуальных отпечатков» (рисунок 3).

Для первой главной компоненты наибольшее влияние имеет параметр A_{ij} для сенсоров с пленками ПЭГСб/ДНФ, для четвертой главной компоненты – площадь «визуальных отпечатков», параметр A_{ij} для сенсоров с пленками ПЭГСб/ТОФО, а также электропроводность проб воды. Однако, электропровод-

ность является менее значимой, чем совокупность параметров A_{ij} для пленок ТОФО/ТХ-100, МОсПС/ТХ-100, ПЭГСб/ТХ-100. По результатам МГК-моделирования установлено, что для обнаружения толуола, бутанола-2, аммиака в пробах воды достаточно применение массива из 4-х сенсоров с пленками ТОФО, ПЭГСб, ДНФ, ТХ-100, т.к. параметры A_{ij} для других сенсоров менее значимы для модели и их можно исключить (рисунок 3).

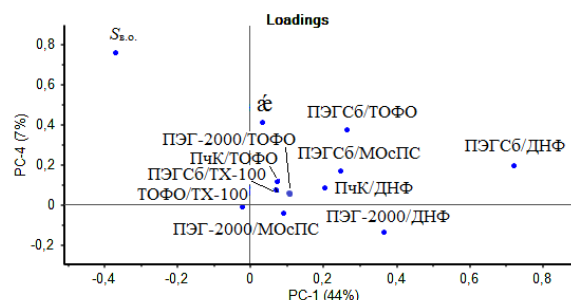


Рисунок 3. График нагрузок МГК-модели проб воды различной минерализации с добавлением токсикантов

Таким образом, в первом приближении по совокупности сорбционных параметров, обработанных методом главных компонент, возможно определить наличие токсикантов в водных средах и оптимизировать массив сенсоров для анализа природной воды с высокой минерализацией.

В работе определены основные характеристики (общая минерализация, электропроводность, общая жесткость) 11 проб морской воды. Установлена тенденция к снижению аналитического сигнала массива сенсоров (площади «визуальных отпечатков») с увеличением содержания солей в пробах. Рассмотрен характер влияния неполярного толуола и поверхностно-активного соединения (ПАВ) – бутанола-2 внутри групп вод с различной минерализацией. Показана возможность выбора оптимальных модификаторов пьезокварцевых резонаторов и ранжирования проб морской воды в соответствии с загрязнителем по матрице параметров A_{ij} массива сенсоров, обработанных методом главных компонент.

Работа выполнена в рамках НИОКР по ГК№ 4.2186.2014/К от 17.07.2014 по теме «Разработка и конструирование мобильного комплекса для экологического мониторинга состояния водных объектов с возможностью концентрирования органических и неорганических загрязнителей «на месте»» под руководством профессора Кучменко Т.А.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 ГОСТ Р 54316–2011. Воды минеральные природные питьевые. Общие технические условия. Введен 22.04.2011. М.: Стандартиформ, 2011. 41 с.
- 2 Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов. В 4-х книгах. Книга 3. Электрохимические методы анализа: учеб. пособие для студентов технолог. и сельхозвузов. М: КолосС, 2005. 232 с.
- 3 ГОСТ 31954-2012. Вода питьевая. Методы определения жесткости. Введен 01.01.2014. М.: Межгосударственный стандарт: Стандартиформ, 2013. 12 с.
- 4 Skov T., Bro R. A new approach for modeling sensor based data // Sensors and Actuators B. 2005. V. 106. № 5. P. 719-729.
- 5 Westad F., Hersleth M., Lea H., Martens H. Variable selection in PCA in sensory descriptive and consumer data // Food Quality and Preference. 2014. V. 14. № 2–3. P. 463-472.

REFERENCES

- 1 GOST R 54316-2011 Vody mineral'nye prirodnye pit'evye [State standard 54316-2011 Mineral water Natural drinking. General specifications]. Moscow, Standartinform, 2011. 41 p. (In Russ.).
- 2 Korenman Ya.I. Praktikum po analiticheskoi khimii [Workshop on Analytical Chemistry. Analysis of food products. The 4 books. Book 3. Electrochemical methods of analysis]. Moscow, Koloss, 2005. 232 p. (In Russ.).
- 3 GOST 31954-2012 Voda pit'evaya. Metody opredeleniya zhestkosti [State standard 31954-2012. Drinking water. Methods for determining stiffness. Introduced 01.01.2014]. Moscow, Standartinform, 2013. 12 p. (In Russ.).
- 4 Skov T., Bro R. A new approach for modeling sensor based data // Sensors and Actuators B. 2005. V. 106. № 5. P. 719-729.
- 5 Westad F., Hersleth M., Lea H., Martens H. Variable selection in PCA in sensory descriptive and consumer data // Food Quality and Preference. 2014. V. 14. № 2–3. P. 463-472.