

Ст. преподаватель, Ж.Ю. Кочетова,
(Воронеж. военный инж. авиац. ун-т) кафедра физики и химии, тел. (473) 249-74-30
профессор Т.А. Кучменко, профессор Я.И. Коренман
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра физической и аналитической химии,
тел. (473) 255-07-62

Исследование сорбции паров фенолов и диэтиламина методом пьезокварцевого микровзвешивания

Изучено сорбционное равновесие в системе газ – пленка сорбента при разных температурах и соотношениях масс компонентов. Оптимизированы условия сорбции, построены изотермы сорбции в широком диапазоне концентраций сорбатов (фенол, 2-нитрофенол, 2,4-, 2,5- и 2,6-динитрофенолы, диэтиламин) на пленках сорбентов разной полярности.

Sorption balance in gas-sorption layer system at various temperatures and ratio of mass components has been investigated. Sorption conditions have been optimized, sorption isotherms at wide range of sorption content (phenol, nitrophenol, 2,4-, 2,5-, 2,6-dinitrophenol, diethylamine) on sorption layers with various polarity have been constructed.

Ключевые слова: сорбция, пьезокварцевые резонаторы, легколетучие соединения.

Пьезокварцевые резонаторы (ПКР) нашли широкое применение для детектирования паров летучих соединений в воздухе [1, 2]. Управление селективностью датчиков осуществляется нанесением пленок сорбентов на электроды ПКР. Наиболее доступным подходом при разработке селективного и чувствительного покрытия по отношению к органическим соединениям определенного класса являются характеристики сорбентов, полученные при газохроматографических исследованиях. Однако экспериментальные данные не всегда надежно коррелируют с теоретическим решением [3].

В 1957 г. Зауэрбрей показал, что изменение резонансной частоты кристалла пропорционально массе покрытия в пределах $\pm 2\%$ и установил взаимосвязь выходного сигнала ПКР (резонансная частота колебаний F , Гц) с интенсивностью подаваемой на него нагрузки. Для частотных пьезорезонансных датчиков найдена корреляция между F и массой вещества, сорбированного на электродах ПКР [4].

Кварцевые резонаторы впервые применены для изучения физической адсорбции гексана и паров воды при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ на монокристалле кварца. Высокая чувствительность (10^{-9} кг/м^2), малые размеры, удобство и простота эксплуатации характеризуют пьезоэлектрические

микровесы как одни из совершенных инструментов для изучения адсорбции. Малое время отклика резонатора (0,25 с) позволяет с высокой надежностью фиксировать послойную сорбцию вещества сорбента, рассчитать теплоту адсорбции монослоя и конденсации [5].

Актуальной остается оценка сродства пленок сорбентов к газам и парам соединений различной природы, а также изучение равновесий в системе газ–пленка сорбента.

Для решения практических задач пьезокварцевого микровзвешивания применяют два режима анализа газовых сред – статический инжекторный и динамический. В зависимости от условий задачи экспериментальные установки изменяются в основном по двум параметрам – расходу и термостатированию газа-носителя, а также особенностям конструктивного исполнения ячейки детектирования.

Методы исследования сорбционных равновесий выбирают в соответствии с летучестью компонентов, агрегатным и фазовым состоянием сорбента. Например, изучение сорбционных равновесий в системах с инертными газами, характеризующимися малыми парциальными давлениями, связано с применением больших масс адсорбентов и низких температур сорбции [6]. Однако известно, что свойства объемной фазы сорбента (в том числе

сорбционная активность) и его пленочной фазы существенно различаются.

Цель – изучить кинетические и термодинамические параметры сорбции фенола, 2-нитрофенола, 2,4-, 2,5- и 2,6-динитрофенолов, диэтиламина на тонких пленках Тритона X-100, пчелиного воска и прополиса (пчелиного клея); оптимизировать условия сорбции.

Экспериментальная установка состоит из герметичной ячейки детектирования емкостью 50 см³ с полиуретановой прокладкой для инжекторного ввода пробы. На крышке ячейки неподвижно закреплены электроды пьезокварцевого резонатора. Температура в ячейке детектирования поддерживается термостатом на постоянном уровне (20±1) °С. Пьезокварцевый резонатор соединен со схемой возбуждения и частотомером.

В качестве чувствительных покрытий применяли Тритон X-100, пчелиный воск и прополис, чистоту которых контролировали по температурам плавления. Сорбенты растворяли в ацетоне, хлороформе и этиловом спирте.

Пьезокварцевый резонатор с собственной резонансной частотой 10 МГц модифицировали равномерным нанесением микрошприцем растворов сорбентов (концентрации 10 мг/см³) с последующим статическим испарением растворителей при 40±5 °С в течение 45-60 мин. Полноту удаления растворителей фиксировали по стабильности аналитического сигнала во времени (дрейф нулевого сигнала не более ±2 Гц/мин).

Массу пленок модификаторов рассчитывали по уравнению Зауэрбрея для твердых сорбентов [1]:

$$\Delta F_{\text{пл}} = -k \cdot \Delta m_{\text{пл}},$$

где $\Delta F_{\text{пл}}$ – изменение частоты вибрации кварцевого резонатора при нанесении пленочного покрытия, Гц; k – константа, характеризующая свойства кварцевой пластины, МГц/см²; $\Delta m_{\text{пл}}$ – масса модификатора, мкг.

Модифицированный резонатор помещали в ячейку детектирования. Пробу воздуха с известной концентрацией сорбатов вкалывали через полиуретановую прокладку на уровне электродов ПКР, что обеспечивало снижение потерь диэтиламина и фенолов вследствие адсорбции стенками ячейки детектирования.

Аналитический сигнал сенсора (ΔF_c , Гц) – изменение частоты колебаний ПКР при сорбции легколетучих органических соединений на поверхности чувствительной пленки.

Кинетические параметры взаимодействия оценивали по времени половинной сорбции ($\tau_{1/2}$, с), сорбционную эффективность пленок – по сорбционной емкости a – отношению массы сорбата в равновесных условиях к массе сорбента (безразмерная величина).

Фактором, определяющим пределы обнаружения метода пьезокварцевого микро-взвешивания, является стабильность частоты колебаний пьезоэлектрического резонатора, которая зависит от постоянства температуры и питающего напряжения. Используя многоступенчатую стабилизацию питающего напряжения и термостатирование (точность поддержания температуры сорбции ±0,1 °С), можно в 3 – 5 раз уменьшить пределы обнаружения.

Особенностью работы кварцевых резонаторов в системах пьезокварцевого микро-взвешивания является сильное демпфирование резонатора слоем нанесенного сорбента, что в конечном итоге может привести к срыву автогенерации. В связи с этим необходимо применять схемы возбуждения кварцевого резонатора, отличающиеся повышенной надежностью самовозбуждения автоколебаний кварца. Предложена схема возбуждения колебаний, отличающаяся от других низким входным и выходным сопротивлением, поскольку выполнена на элементах ТТЛ логики. Это повышает помехоустойчивость системы измерения и позволяет применять возбуждение кварцевого резонатора на параллельном или последовательном резонансе.

При разработке теории функционирования пьезокварцевых резонаторов с пленочными покрытиями на электродах в газовых средах Зауэрбреем в качестве главного допущения принималось, что поперечные размеры пьезокварцевой пластины намного превышают ее толщину. При нанесении твердых, вязкоупругих и жидких пленочных покрытий отклонение от линейной теории Зауэрбрея может быть значительным при больших толщинах пленок или массах сорбента [1]. При выполнении эксперимента масса покрытия соответствовала оптимальной, не выходящей за рамки сделанного допущения. Варьировали массу пленочного покрытия для всех изученных сорбентов в интервале 2 – 45 мкг, что с учетом плотности сорбентов соответствует толщине пленок от 0,14 до 2,81 мкм. Все наносимые покрытия имели толщину менее 3 мкм, поэтому для расчетов параметров сорбции по аналитическому сигналу применима теория Зауэрбрея.

На примере пленок Тритона Х-100 изучена зависимость их сорбционной емкости от массы покрытия для всех сорбатов (рис. 1).

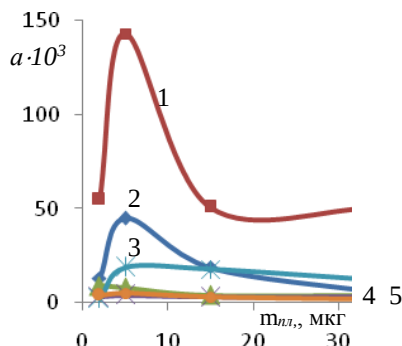


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости Тритона Х-100 от массы пленки по отношению к 1 – диэтил-амину; 2 – 2-нитрофенолу; 3 – 2,4; 4 – 2,5; 5 – 2,6-динитрофенолам

Наблюдается снижение сорбционной емкости с повышением массы пленки, что согласуется с ранее установленными закономерностями [7]. С увеличением толщины покрытия сорбционная емкость уменьшается в большей мере для соединений со значительным сродством к сорбенту (фенол, диэтиламин). Приращение толщины пленок сорбентов с массой более 15 мкг не влияет на эффективность сорбции и чувствительность определения.

Рассчитаны кинетические параметры сорбции. В качестве основной характеристики скорости взаимодействия в сорбционных системах выбрано время половинной сорбции. Установлено, что при концентрациях 2-нитрофенола, 2,4-, 2,5- и 2,6-динитрофенолов от 0,01 до 3,05 мкг/дм³ $\tau_{1/2} < 5$ с и практически не зависит от массы пленок для всех изученных сорбентов.

Фенол сорбируется в системе с Тритон-ом Х-100 по реакции первого порядка, для других сорбентов $\tau_{1/2}$ не изменяется ($\tau_{1/2} < 5$ с). Равные кинетические параметры сорбции и десорбции свидетельствуют о физическом механизме взаимодействия в системах с 2-нитрофенолом, динитрофенолами и всеми изученными сорбентами; фенол/пчелиный воск, прополис; диэтиламин/Тритон Х-100, пчелиный воск. Для систем диэтиламин/прополис и фенол/Тритон Х-100 сорбция протекает с образованием более устойчи-

вых связей и дополнительной конденсацией сорбатов на поверхности сорбента.

По зависимостям $a = f(m_{пл})$ и кинетическим кривым сорбции для всех изученных сорбентов рассчитаны коэффициенты распределения K_c и сорбционного концентрирования соединений γ по следующим уравнениям:

$$K_c = \frac{\bar{c}_c}{\bar{c}_a} = \frac{m_c \cdot \rho_{пл} \cdot V_a}{m_{гг} \cdot (m_0 - m_c)} = \frac{\dot{a} \cdot V_a}{m_0 - m_c},$$

$$\gamma = \frac{c_c}{c_0} = \frac{m_c \cdot V_a}{V_{гг} \cdot m_0} = \frac{m_c}{m_0} \cdot \frac{V_a}{V_{гг}},$$

где c_0 , c_v , c_c – исходная и равновесные концентрации соединения в воздухе и фазе сорбента, мкг/см³; $m_{пл}$ – масса пленки, мкг; m_0 , m_v и m_c – исходная и равновесные массы соединения в воздухе и сорбированные массы, мкг; $\rho_{пл}$ – плотность пленки сорбента (для упрощения расчетов принята равной 1 г/см³); V_v и $V_{пл}$ – объемы воздуха в ячейке детектирования и пленки, см³.

Установлено, что во всех изученных системах коэффициент сорбционного концентрирования уменьшается с повышением концентрации сорбатов и массы пленочного покрытия (рис. 2).

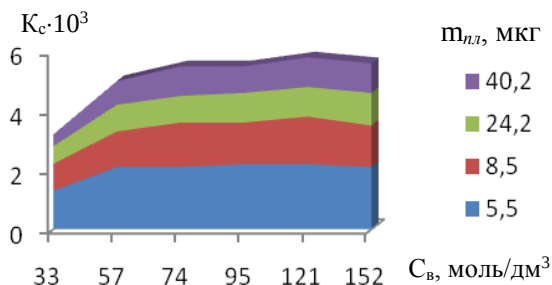


Рис. 2. Зависимость коэффициентов сорбционного концентрирования диэтиламина различными массами пленочного покрытия Тритона Х-100 от концентрации в газовой фазе

При $m > 5-7$ мкг коэффициент γ в меньшей степени зависит от концентраций сорбатов в газовой фазе. Это подтверждает частичное участие в сорбционном процессе пленок с большими массами.

Сорбционное сродство фенола к Тритону Х-100 больше, чем к прополису и пчелиному воску. Коэффициенты распределения в системе фенол/Тритон Х-100 выше, чем в системах фенол/прополис и фенол/пчелиный воск. Для динитрофенолов наблюдается обратная зависимость параметров сорбции в изученных системах (таблица). Это объясняется полярно-

стью динитрофенолов, проявляющих повышенное сродство к прополису и наименьшее – к пчелиному воску (наиболее неполярному сорбенту среди изученных фаз). Коэффициент распределения диэтиламина наибольший для системы с прополисом, наименьший – с Тритон X-100.

Т а б л и ц а
Чувствительность и коэффициенты распределения в сорбционных системах, °С

Сорбат	Тритон X-100		Пчелиный воск		Прополис	
	K_c	$\frac{S_i}{a_i^2}$	K_c	$\frac{S_i}{a_i^2}$	K_c	$\frac{S_i}{a_i^2}$
Диэтиламин	0,20	0,002	0,7	0,002	2,60	0,02
Фенол	10,8	0,430	53,8	0,10	22,0	0,21
2-Нитрофенол	50,5	0,050	18,2	0,06	27,5	0,12
2,4-Динитрофенол	1,80	241	23,2	431	1,50	356
2,5-Динитрофенол	12,9	195	21,1	645	6,50	345
2,6-Динитрофенол	2,70	196	23,7	360	15,2	320

Установлена зависимость количественных параметров сорбции в системах сорбат–пленка сорбента от температуры кипения ($t_{кип}$) сорбатов (рис. 4).

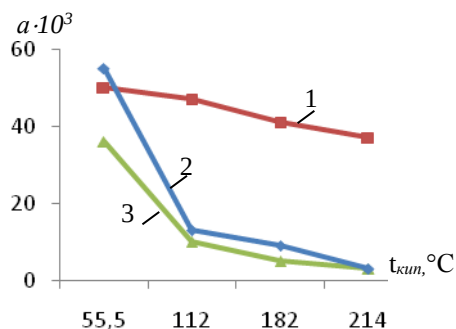


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости 1 – пленок пчелиного воска; 2 – Тритона X-100; 3 – прополиса от температуры кипения сорбатов (диэтиламина; 2,4-динитрофенола фенола, 2-нитрофенола)

С повышением $t_{кип}$ изученных соединений резко уменьшается эффективность сорбции на наиболее полярном сорбенте (Тритон X-100), на неполярном сорбенте (пчелиный воск) процесс сорбции проходит практически одинаково для всех изученных соединений. Таким образом, в первом приближении оценить сорбционное сродство паров органических соединений к пленкам сорбентов можно по температуре кипения, поскольку она частично характеризует полярность веществ и способность их к ассоциации.

Рассчитана селективность сенсора с различными пленочными покрытиями по отношению к изученным соединениям. Селективность характеризуется отношением чувствительности двух детекторов с разными покрытиями (обозначим как 1 и 2) к одному и тому же веществу a , причем это отношение должно значительно отличаться от отношения чувствительности этих детекторов к другому веществу b :

$$S = \frac{A_{1,a}}{A_{2,a}} \cdot \frac{A_{1,b}}{A_{2,b}}.$$

Для изомеров динитрофенола изученные сорбенты не селективны, поэтому их отдельное определение невозможно. На пленках пчелиного воска и прополиса невозможно также оценить вклад индивидуальной сорбции фенола и диэтиламина. Сенсор на основе Тритона X-100 позволяет исследовать сорбцию диэтиламина в присутствии изученных сорбатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучменко, Т.А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии [Текст] / Т.А. Кучменко. - Воронеж, 2001.
2. Штыков, С.Н. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения [Текст] / С.Н. Штыков, Т.Ю. Русанова // Рос. хим. ж. – 2008. Т. LII. - № 2. - С. 92 - 100.
3. Кучменко, Т.А. Определение микроконцентраций сероводорода в потоке газа с применением пьезодетектора [Текст] / Т.А. Кучменко [и др]. // Журн. аналит. химии. – 2007. Т. 62. - № 8. - С. 866 – 874.
4. Эггинс, Б. Химические и биологические сенсоры [Текст] / Б. Эггинс. – М.: Техносфера, 2005.
5. Кировская, И.А. Поверхностные явления [Текст] / И.А. Кировская. – Омск, 2001.
6. Соборовер, Э.И. Исследования газосорбционных свойств пленок функциональных полимеров [Текст] / Э.И. Соборовер [и др]. // Сенсор. – 2004. № 3. - С 41 - 46.
7. Кочетова, Ж.Ю. Определение легколетучих органических соединений в газовой фазе с применением пьезосорбционных сенсоров на основе синтетических и природных полимеров [Текст]: дис. канд. хим. наук. – Саратов. Саратовск. гос. ун-т, 2002.