

УДК 543:54.084.547-3

Заведующая кафедрой Т.А. Кучменко, студентка С.Е. Чернышова
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра физической и аналитической химии.
тел. (473) 255-07-32
E-mail: tak1907@mail.ru

Head of department T.A. Kuchmenko, student S.E. Chernyshova
(Voronezh state university of engineering technologies) Department of physical and analytical chemistry.
phone (473) 255-07-32
E-mail: tak1907@mail.ru

Идентификация моноэтаноламина в воздухе с применением двух сенсоров на основе микрофазы фторида калия

The identification of monoethanolamine in the atmosphere using two sensors on the base of potassium fluoride microphase

Реферат. Изучена возможность применения микрофазы фторида калия в качестве модификатора пьезокварцевого резонатора, селективного к парам основных легколетучих органических соединений в присутствии паров воды. В качестве дополнительного прогрессивного воздействия на систему для увеличения чувствительности микровзвешивания применили подход по формированию слоя модификатора разной толщины (массы). Установлено, что увеличение массы микрофазы фторида калия не одинаково изменяет чувствительность сенсора к парам выбранных аналитов. Амины, в отличие от других изученных веществ, на покрытии из фторида калия адсорбируются поверхностью без проникновения в мезо- и микропоры. В большей степени на чувствительность микровзвешивания влияет полярность аналитов и наличие гидратированных функциональных групп, а также остаточного растворителя в микрофазе. Для детектирования в газовых средах паров алкиламинов и моноэтаноламина предпочтительно применять сенсор с пленкой фторида калия малых масс. Однако для снижения предела детектирования при микровзвешивании смеси паров для кетонов и алкилацетатов рекомендовано покрытие фторида калия большей массы. Построены и разделены на три группы кинетические «визуальные отпечатки» сигналов массива на основе двух сенсоров с микрофазой фторида калия разной массы. Форма геометрических фигур «визуальных отпечатков» сигналов таких сенсоров не зависит от концентрации веществ, находящихся в смеси, меняется только их площадь. В наибольшей степени отличается от других кинетический «визуальный отпечаток» сигналов сенсоров в парах моноэтаноламина. Для всех изученных аналитов предложен и рассчитан новый кинетический идентификационный параметр A_{τ} . Предложен способ высокоселективного определения паров моноэтаноламина массивом из двух сенсоров с покрытием из разных масс в смесях газов и паров, а также широкого круга проб, в состав которых он входит.

Summary. The possibility of potassium fluoride microphase application as a modifier of a piezoelectric quartz crystal resonator, which is selective to vapour of based volatile organic compounds in the presence of water vapour, is studied. As an additional progressive impact on the system to increase the sensitivity of the microbalance, it is suggested to form the modifier layers of different thickness (mass). It is founded out that the increase in mass of potassium fluoride microphase changes the sensitivity of the sensor to selected analytes vapour differently. Unlike other substances investigated, amines are adsorbed by the surface of potassium fluoride coating without penetrating into the meso- and micropores. The polarity of analytes, the presence of hydrated functional groups and the residual solvent in the microphase affect the sensitivity of the microbalance in a greater degree. For detecting the vapour of alkylamines and monoethanolamine in gas environment it is preferable to use the sensor with a low-mass potassium fluoride film. In order to reduce the detection limit of the microbalance of mixed vapour of ketones and alkylacetates, a high-mass potassium fluoride film is recommended. Kinetic "visual prints" of a set of two sensors responses with different-mass potassium fluoride microphases have been built and divided into three groups. It is established that geometric form of "visual prints" of sensor responses does not depend on the concentration of substances in the mixture, but their area does. Kinetic "visual print" of sensor responses in monoethanol-amine vapour differs greatly from others. A new kinetic identification parameter A is proposed and calculated for all investigated analytes. A method of high-selective detection of monoethanolamine vapour has been proposed by a set of two sensors with different-mass coating in gas mixtures as well as in various samples containing it.

Ключевые слова: пьезокварцевое микровзвешивание, идентификация, моноэтаноламин, двухсенсорный детектор, фторид калия.

Keywords: piezoelectric quartz crystal microbalance, identification, monoethanolamine, dual-sensor detector, potassium fluoride.

Химическая сенсорика представляет собой самостоятельную, вполне сложившуюся и интенсивно развивающуюся область современной аналитической химии. В настоящее время с помощью различных видов химических сенсоров возможно решение многих аналитических задач, что обуславливает их актуальность и практическую значимость. Химический сенсор может обеспечить решение аналитических проблем без дорогого многофункционального аналитического оборудования. Использование сенсоров позволяет быстрее получить информацию, чем классические химические, биохимические или микробиологические исследования. Поэтому неудивительно, что химические сенсоры нашли широкое применение в различных областях, таких, как контроль качества окружающей среды, клинические исследования, оценка качества пищевых систем и т.д.. Их используют для обнаружения целого ряда критически важных для безопасности людей газов, а также для измерения химических параметров, для контроля и управления производственными процессами [1]. Современные химические сенсоры позволяют определять довольно низкие содержания веществ в многокомпонентных системах без сложной пробоподготовки.

Особое место среди химических сенсоров занимают пьезокварцевые резонаторы, благодаря простоте аппаратуры, экспрессности срабатывания и высокой чувствительности и управляемой селективности. Пьезосенсоры широко применяются как в качестве единичных измерительных систем, так и в составе интеллектуальных систем – «электронный нос». На сегодняшний день «электронный нос» используется во многих сферах человеческой жизни. В пищевой промышленности он используется для определения свежести рыбы, качества кофе, сортов вин, свежести яиц и т.д. Особенно эффективно и необходимо использование «электронного носа» в экологии. Наибольший интерес и значение имеют разработки по «электронному носу», используемые для определения взрывчатых веществ и наркотиков, определения биометрических меток человеческого запаха [2].

Селективность и чувствительность сенсоров регулируется путем подбора модификаторов электродов пьезокварцевых резонаторов объемных акустических волн – тонких пленок или микрофаз массой не более 30 мкг. В настоящее время широкое применение в качестве наносимых на электроды пьезокварцевых резонаторов химических модификаторов получили

полимеры. Это обусловлено такими их свойствами, как стабильность и простота получения. Также в качестве сорбционных покрытий используются наноструктурные модификаторы, которые обычно обеспечивают высокую эффективность сорбции. Однако ни те, ни другие покрытия не предполагают избирательности и подвержены мешающему влиянию воды.

Неорганические соли практически не используются в качестве модификаторов из-за сложности нанесения и стряхивания при колебаниях электродов с поверхности сенсора. Но они, возможно, помогут решить проблему гидрофобности с сохранением селективности к легколетучим парам органических соединений.

Цель работы: оценить возможность применения микрофазы фторида калия (KF) в качестве модификатора пьезокварцевого резонатора (ПКР), селективного к парам основных легколетучих органических соединений, для уменьшения мешающего влияния паров воды.

В качестве объектов исследования выбраны пары воды, ацетона, этилацетата (ЭтАц), бутанола-2 (Бут2), диэтиламина (ДЭА), моноэтаноламина (МЭА), аммиака, уксусной кислоты (УК) (насыщенные пары при 20 ± 1 °C над препаратами классификации «х.ч.» или их стандартными растворами).

В работе применяли пьезокварцевые резонаторы (ПКР) АТ-среза с базовой частотой колебания 10,0 МГц (ОАО «Пьезо», Россия). В результате взаимодействия легколетучих компонентов с пленками (фазами) сорбентов изменяется частота колебаний сенсоров (ПКР с пленкой сорбента). Выходной сигнал (частота колебаний кварцевых пластин) единичных и массива сенсоров регистрировали, обрабатывали электронно-вычислительным комплексом, включающим микропроцессоры, компьютер и программу обработки данных.

В качестве модификатора электродов ПКР применяли раствор фторида калия в ацетоне, нанесенный способом “drop casting”. Раствор сорбента равномерно распределяли микрошприцем по поверхности металлических электродов, не затрагивая периферийные участки пьезокварца. Для удаления свободного растворителя сенсор помещали в сушильный шкаф (температура 70 – 90 °C). Время термической обработки составляло 20–30 мин. Полноту удаления растворителя подтверждали постоянством частоты колебания сенсора. После удаления растворителя масса пленки составила: $1,2 \pm 0,1$ мкг для первого набора сенсоров и $4,4 \pm 0,1$ мкг для второго. Массу пле-

ночного покрытия $m_{пл}$ рассчитывали по уравнению [Зауэбрей]:

$$m_{пл} = \frac{\Delta F_c \cdot S}{2,26 \cdot (F^0)^2}, \quad (1)$$

где ΔF_c – относительный сдвиг частоты колебания резонатора при нанесении модификатора, МГц; S – площадь электродов; F^0 – базовая частота колебания ПКР, МГц;

Для анализа равновесных паров над жидкими веществами отбирали газовым шприцем 1 см^3 равновесной газовой фазы. В ячейку детектирования измерительной системы быстро инжесктировали пробу. После введения каждой пробы фиксировали резонансную частоту колебания сенсора и вычисляли относительный сдвиг частоты ΔF_c по уравнению:

$$\Delta F_c = F_1 - F_2,$$

где F_1 и F_2 – соответственно частоты колебаний сенсора до внесения пробы и после установления равновесия (минимальное значение), Гц.

Все измерения проводили в идентичных условиях при температуре детектирования $20 \pm 1^\circ\text{C}$, число повторений $n=3$.

Изучена возможность применения микрофазы фторида калия в качестве модификатора ПКР, селективного к парам основных легколетучих органических соединений в присутствии паров воды.

Так как с этим модификатором реализуется механизм адсорбции за счет взаимодействия с поверхностью и проникновения в поры фазы, то в качестве дополнительного прогрессивного воздействия на систему для увеличения чувствительность микровзвешивания применим подход по формированию слоя модификатора разной толщины (массы).

Оценена чувствительность (рисунок 1), сорбционная емкость микровзвешивания двумя сенсорами с микрофазами фторида калия массой 1,2 и 4,4 мкг к парам аналитов. Установлено, что увеличение массы микрофазы фторида калия не одинаково изменяет чувствительность сенсора к парам выбранных веществ. Чувствительность микровзвешивания увеличивается в 2,8 – 3,0 раза практически пропорционально росту массы солевого покрытия для кетонов и этилацетатов. Для воды, спиртов, кислот, аммиака приращение чувствительности составляет в 2,0–2,2 раза, что косвенно отражает частичное взаимодействие объема покрытий с парами этих веществ. Не изменяется чувствительность микровзвешивания при увеличении массы селективного покрытия для алкиламинов. Амины на покрытии

из фторида калия адсорбируется поверхностью без проникновения в мезо- и микропоры.

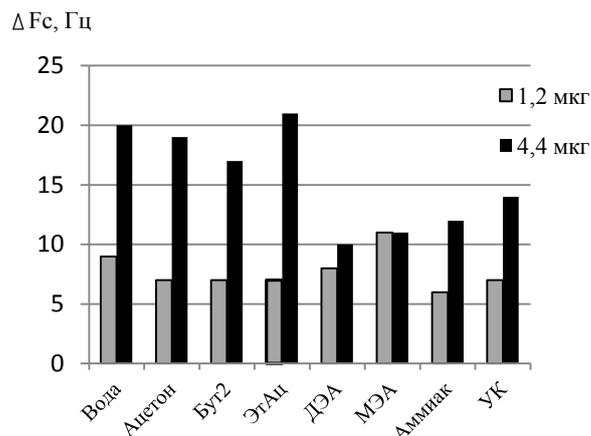


Рисунок1. Спектры массовой чувствительности сенсоров с KF (массой 1,2 и 4,4 мкг) к парам аналитов

Для всех изученных аналитов удельная чувствительность микровзвешивания больше для сенсора с пленкой малой массы (таблица 1).

Т а б л и ц а 1

Удельная чувствительность (Гц/мкг) микровзвешивания изученных аналитов

Аналиты	Масса KF, мкг	
	1,2	4,4
Вода	6,4	4,0
Ацетон	4,8	4,2
Бутанол-2	5,0	3,4
Этилацетат	5,3	3,4
Диэтиламин	5,5	1,9
Моноэтаноламин	7,6	2,2
Аммиак	4,4	2,4
Уксусная кислота	4,8	2,8

Это объясняется преимущественно адсорбционным механизмом взаимодействия в системе с изученными парами и частичным гашением звуковой волны при увеличении толщины покрытия. Изменение удельной сорбционной емкости значительно для алкиламинов и моноэтаноламина, для которых предпочтительно применять пленки малых масс. В тоже время для снижения предела обнаружения при микровзвешивании смеси паров кетонов рекомендовано покрытие фторида калия большей массы.

Учитывая особенности строения молекул аналитов, не установлено существенной зависимости аналитического сигнала сенсоров от стерических факторов сорбируемых паров. В большей степени на чувствительность микровзвешивания влияет полярность аналитов и наличие

гидротированных функциональных групп, а также остаточного растворителя в покрытии.

Особенности микровзвешивания сенсорами с покрытиями KF различной массы можно применять для повышения селективности определения паров в смесях, что существенно расширяет аналитические возможности метода. При применении двух сенсоров с покрытиями разных масс и фиксировании откликов через 5, 30, 60 с после инъекции паров, получены интегральные отклики – кинетические «визуальные отпечатки» сигналов двух сенсоров (рисунок 2).

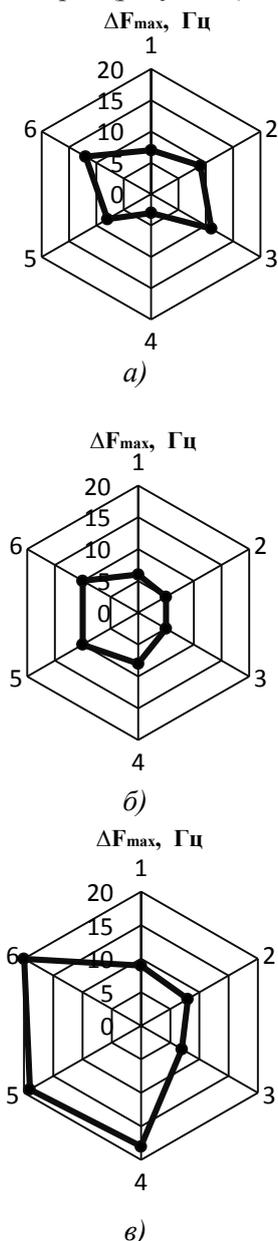


Рисунок 2. «Визуальные отпечатки» сигналов двух сенсоров в парах: МЭА (а); аминов (NH_3 ; ДЭА), уксусной кислоты (б); H_2O , этилацетата ацетона, бутанола-2 (в): 1, 2, 3 – отклики сенсора с массой пленки 1,2 мкг; 4, 5, 6 – отклики сенсора с массой пленки 4,4 мкг на 5 (1, 4), 30 (2, 5) и 60 (3, 6) с сорбции

Форма геометрических фигур «визуальных отпечатков» не зависит от концентрации веществ находящихся в смеси, меняется только их площадь. Установлено, что форма кинетических «визуальных отпечатков» сигналов двух сенсоров в парах указанных групп веществ а) и б, в) (рисунок 2) существенно различаются.

При этом возможно определение в смеси наличия аммиака, ДЭА и МЭА в присутствии паров воды и других органических соединений. В наибольшей степени отличается от других кинетический «визуальный отпечаток» сигналов сенсоров в парах МЭА. Моноэтаноламин применяется в фармацевтической, лакокрасочной, текстильной промышленности, при производстве пластмассы для стабилизации эмульсий в качестве буферного вещества, при производстве антигистаминных препаратов, входит в состав некоторых средств в косметической и бытовой химии как сырье для получения диспергаторов, эмульгаторов, стабилизаторов пен, ПАВ, моющих и чистящих средств, шампуней. МЭА способен легко проникать под кожу и увеличивает развитие рака, при его попадании на открытые участки кожи, есть риск ожога. Класс опасности в атмосферном воздухе – 2. Разработан способ идентификации паров МЭА в газовой-воздушной смеси, который продемонстрируем на примере анализа средства для холодной химической завивки волос.

Отбирали пробу средства массой 1,00 г, помещали в бюкс с пробкой и выдерживали в течение 20 минут. Для каждого сенсора фиксировали исходную частоту колебания.

После 20 минут насыщения в бюксе отбирали газовым шприцем 5 см³ равновесной газовой фазы над пробой и вкалывали в ячейку детектирования с пьезокварцевыми резонаторами с массой микрофаз KF 1,2 и 4,4 мкг. Фиксировали частоты колебания каждого сенсора через 5, 30 и 60 с после инъекции паров.

Рассчитывали изменение частоты колебания для каждого сенсора во всех временных точках. По полученным данным строили кинетический «визуальный отпечаток» (рисунок 3).

Полученный «визуальный отпечаток» сравнивали с «визуальными отпечатками» сигналов сенсоров для всех изученных веществ.

Установлено с высокой степенью тождественности геометрической формы фигур, что в равновесной газовой фазе над средством для холодной химической завивки присутствует моноэтаноламин.

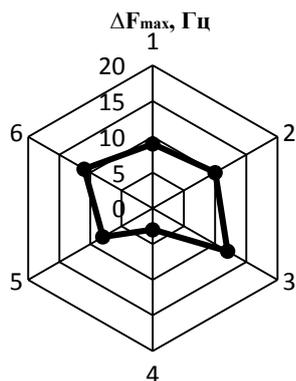


Рисунок 3. Кинетический «визуальный отпечаток» сигналов сенсоров в равновесной газовой фазе над средством для химической завивки

С целью дополнительной идентификации природы компонентов равновесной газовой фазы рассчитывали для стандартных и исследуемых проб предложено рассчитывать кинетические параметры эффективности сорбции A_τ (таблица 2) для аналитов и анализируемых проб по формуле:

$$A_\tau = \frac{\Delta F_4^{30}}{\Delta F_1^{60}} \quad (2)$$

где ΔF_4^{30} – частота колебания для сенсора с массой пленки 4,4 мкг через 30 с после инъекции пробы; ΔF_1^{60} – частота колебания для сенсора с массой пленки 1,2 мкг через 60 с после инъекции пробы.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Баника Ф. Г. Химические и биологические сенсоры: основы и применения. М.: Техносфера, 2014. 27 с.
- 2 ‘Электронный нос’ и использование инновационных технологий при его создании / Алиева Х.С. [и др.] // Наука и инновация. 2010. №1. С. 82-86.
- 3 Кучменко Т.А., Шуба А.А., Бельских Н.В. Пример решения идентификационных задач в методе пьезокварцевого микровзвешивания смесей некоторых органических соединений // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 2. С. 151 – 160.
- 4 Кучменко Т.А., Шуба А.А., Бельских Н.В. Пример решения идентификационных задач в методе пьезокварцевого микровзвешивания смесей некоторых органических соединений // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 2. С. 151-161.
- 5 Зенкевич И.Г., Морозова Т.Е. Особенности ВЭЖХ-МС определения моноэтаноламина в водных растворах методом стандартной добавки // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 2. С. 181 – 187.

Т а б л и ц а 2
Кинетические параметры эффективности сорбции изученных веществ и исследуемой пробы

Вещества	$A_\tau \pm 0,2$
Вода	0,4
Ацетон	0,3
Бутанол-2	0,3
Этилацетат	0,3
Диэтаноламин	0,5
Моноэтаноламин	1,4
Аммиак	0,5
Уксусная кислота	0,5
Исследуема проба средства	1,5

Установлено, что и по кинетическому идентификационному параметру A_τ в исследуемом образце присутствуют пары моноэтаноламина.

Показана возможность применения фторида калия для модификации электродов ПКР и разнохарактерное изменение чувствительности микровзвешивания паров аминов и других кислородсодержащих соединений. Определены критерии надежной идентификации аминов в газовых смесях. Разработан способ высокоселективного определения паров МЭА массивом из двух сенсоров с покрытием из разных масс.

Работа выполнена в рамках выполнения задания по НИОКР ГЗ № 4.2186.2014/К от 17.07.2014 г.

REFERENCES

- 1 F.G.Banica. Khimicheskie i biologicheskie sensory: osnovy i primeneniya [Chemical and Biological Sensors: Fundamentals and Application], Moscow, “Technosfera”, 2014, 27 p. (In Russ.).
- 2 K.S. Alieva, S.S. Suleymanov, F.S. Vekhnia, S.U. Alekperova, “Electronic Nose” and the Application of Innovative Technologies at Its Creation. Nauka I inovatsiya [Science and Innovation], 2010, no. 1, pp.82-86. (In Russ.).
- 3 T.A. Kuchmenko, A.A. Shuba, N.V. Bel'skikh. The identification parameters of organic substances in multisensors piezoquartz microbalance. Analitika I kontrol' [Analytics and control]. 2012, vol. 16, no. 2, pp. 151 – 160. (In Russ.).
- 4 Kuchmenko T.A., Shuba A.A., Bel'skikh N.V. The identification parameters of organic substances in multisensors piezoquartz microbalance. Analitika i kontrol' [Analytics and control], 2012, vol. 16, no. 2, pp. 151-161 (In Russ.).
- 5 Zenkevich I.G., Morozova T.E. Features of HPLC-ESI-MS determination of monoethanolamine in aqueous media by standard addition. Analitika i kontrol' [Analytics and control], 2012, vol. 16, no. 2, pp. 181-187 (In Russ.).