

УДК 543.06

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРОВ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА С ПРИМЕНЕНИЕМ МИНИАТЮРНОГО ПЬЕЗОСЕНСОРНОГО АНАЛИЗАТОРА

Григорьев Д.С., курсант гр. 27-81, III курс

Григорян А.С., курсант гр. 17-81, III курс

Научный руководитель: Кочетова Ж.Ю., к.х.н., доцент

Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

г. Воронеж

Хлористый водород (HCl) – агрессивный газ, широко применяемый в промышленности для производства ряда органических соединений, содержится в некоторых ракетных выхлопных газах, является продуктом деструкции хлорсодержащих отравляющих соединений [1]. Известные методы определения хлористого водорода (электрохимические, термохимические, оптические) имеют недостатки, к основным из которых относятся: низкие селективность, чувствительность и устойчивость чувствительных элементов к агрессивным парам HCl [2]. Поэтому остается актуальной разработка новых подходов для определения микроконцентраций хлористого водорода.

Цель исследования – разработка оптимальных пленочных покрытий электродов пьезокварцевого резонатора для определения паров хлористого водорода в воздухе с применением миниатюрного анализатора газов.

Зауэрбрей описал зависимость между массой пленки, нанесенной на осциллирующий кварц, и соответствующим изменением его резонансной частоты, следующим уравнением [3]:

$$\Delta F = 2,3 \cdot 10^6 \cdot F_0^2 \cdot \Delta M / A, \quad (1)$$

где ΔF – изменение частоты кварца при нанесении на его электроды тонкой пленки сорбента (Гц), F_0 – базовая резонансная частота кварца (Гц), A – площадь пленки (см^2), ΔM – масса пленки.

Частота колеблющейся пластины кварца уменьшается за счет адсорбции анализируемого газа на покрытии электродов, величина этого изменения пропорциональна концентрации газа в окружающем пространстве ($\Delta F = f(C)$).

Схема экспериментальной установки приведена в ранее опубликованной работе [4]. Она включает низкочастотный транзисторный генератор, цифроаналоговый преобразователь для регистрации изменения частоты колебаний пьезокварца, генератор газовых смесей, ячейку детектирования объемом 25 см^3 , систему регенерации кварца и ячейки детектирования, термостаты. Электроды применяемых пьезокварцевых резонаторов АТ-среза с базовой частотой колебаний $F_0 = 10 \text{ МГц}$ выполнены из серебра. Для покрытия электродов пьезокварцевого резонатора использовали более 20 различных фаз:

стандартные газохроматографические, характеристики которых представлены в работе [5], а также неорганические соли меди и серебра, смесь солей с полимерами в различных соотношениях.

Растворы сорбентов с концентрациями 10 мкг/мкл с помощью микрошприца наносили на обе стороны пьезокварца по 1,0 мкл. Модифицированные пьезокварцы помещали в сушильный шкаф при определенных температурах, зависящих от материала покрытия и растворителя [5]. После испарения несвязанного растворителя, контролируемого по установлению постоянной частоты колебаний кварца, на поверхности электродов остаются тонкие пленки сорбентов с массами $M=10,3-15,6$ мкг. Массу пленки рассчитывали по уравнению (1). Интервал оптимальных масс пленок установлен ранее [5].

Перед детектированием паров HCl базовые частоты модифицированных пьезокварцев измеряли повторно в чистой осушенной ячейке детектирования, чтобы получить новое устойчивое значение F_0 . Изменения частоты колебаний пьезокварцевого резонатора регистрировали каждые 2 с в течение 30 с после инжектирования HCl в ячейку детектирования (объем пробы 1–3 см²), затем к ячейке подсоединяли систему регенерации. Для повторения измерения требовался примерно пятиминутный период восстановления, чтобы частота колебаний резонатора вернулась к своему базовому значению.

Наибольший отклик пьезокварца при детектировании паров HCl получен при использовании покрытий электродов на основе полистирола с солью меди (ПС+Cu²⁺, 1:2), проявляющей комплексообразовательные свойства, и поливинилпирролидона (ПВП), образующего с HCl водородные связи.

Изучено влияние температуры на отклик пьезокварца в интервале температур 15–35 °С. Для этого предварительно термостатировали при одинаковых температурах генератор газовых смесей, ячейку детектирования с пьезокварцем, инжектор, как указано в работе [4]. Сорбция паров HCl на пленочных покрытиях электродов кварца с ростом температуры уменьшается экспоненциально: $\Delta F=258e^{-0,43t}$ ($R^2=0,99$) – для покрытия электродов на основе ПС+Cu²⁺; $\Delta F=278e^{-0,33t}$ ($R^2=0,99$) – на основе ПВП. Полученные зависимости соответствует известным данным [4, 5]. Величина отклика пьезокварцевого резонатора при температуре 35±0,1 °С все еще остается значимой, что позволяет проводить измерения и при высоких температурах. Дальнейшие исследования проводили при температуре 25±0,1 °С.

Исследована сорбция неорганических и органических компонентов, потенциально мешающих определению HCl в реальных условиях. Одновременно с HCl ($C=0,01$ мг/дм³) в ячейку детектирования инжектировали по 2,0 см³ разбавленных в 2–10 раз насыщенных паров мешающих компонентов (воды, аммиака, бензола, керосина, выхлопных газов автомобиля). Низкие концентрации воды, средние аммиака и высокие бензола, керосина и выхлопных газов приводят к завышению аналитического сигнала сорбции чистых паров HCl. Максимальное влияние оказывают на сорбцию HCl на пленке ПВП пары воды, которые также образуют водородные связи с полимером.

Для повышения селективности метода пьезокварцевого микровзвешивания

вания используют различные подходы: предварительное разделение компонентов в хроматографических трубках; использование пленок, которые необратимо реагируют с исследуемым компонентом (что делает пьезокварц непригодным для многократного использования); применение сложной матрицы сенсоров. Авторами предлагается снизить мешающее воздействие паров воды на сорбцию HCl путем прокачивания исследуемой пробы через трубку с перхлоратом магния. Такой подход требует изменения конструкции ячейки детектирования, ее миниатюризации и введение дополнительных миниатюрных блоков. Предварительные испытания показали, что предложенный подход значительно снижает воздействие паров воды на сорбцию HCl, однако при этом снижается чувствительность микровзвешивания хлористого водорода и увеличивается время получения аналитического сигнала.

Построены градуировочные графики изменения частоты колебаний модифицированных пьезокварцев в зависимости от концентрации аналита в газовой пробе. Оба графика были линейными в исследуемом диапазоне концентраций от 0,01 до 0,10 мг/дм³: $\Delta F=12,61C+63,10$ ($R^2=0,98$) – для покрытия электродов на основе ПС+Cu²⁺; $\Delta F=12,98C+85,1$ ($R^2=0,97$) – на основе ПВП.

Выводы. Пьезоэлектрические кварцы, электроды которых модифицированы тонкими пленками смеси полистирола с солью меди (II) или поливинилпирролидона, характеризуются высокой чувствительностью, обратимостью, воспроизводимостью результатов микровзвешивания паров HCl (относительная погрешность определений не превышает 6,2 %). Для повышения селективности пленочных покрытий рекомендовано предварительно осушать анализируемую газовую смесь, что требует разработки новой конструкции миниатюрного пьезосенсорного газоанализатора.

Список литературы:

1. Кочетова Ж.Ю., Григорьев Д.С., Григорян А.С. Пьезокварцевое микровзвешивание аварийно химически опасных веществ над поверхностью почвы // Донецкие чтения 2020: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: материалы V Международной научно-практической конференции. Донецк. 2020. С. 19–21.
2. Газоаналитическая аппаратура «ГРАНТ» для контроля воздуха рабочей зоны / Оксенгойт-Грузман Е.А. [и др.] // Экологические системы и приборы. 2010. № 7. С. 11–13.
3. Малов В.В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергия, 1978. 248 с.
4. Определение влажности воздуха в широком диапазоне температур и концентраций / Кочетова Ж.Ю. [и др.] // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 1. С. 53–60.
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: 02.00.02. Саратов, 2002. 143 с.