#### А.И. Лопатников

# ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ВОЗДУХЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СЕНСОРОВ

#### A.I. Lopatnikov

# GAS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC IMPURITIES IN THE AIR USING OF METAL OXIDE SENSORS

Представленная работа описывает применение сенсоров на основе оксида олова, модифицированных оксидами меди (II) и ванадия (V) в газовой хроматографии. В качестве аналитического сигнала используется изменение электропроводности пленки при ее контакте с потоком газа-носителя, содержащего детектируемую примесь.

Ключевые слова: летучие органические соединения, детектирование, газовая хроматография, термокатализ.

The presented work describes the usage of sensors based on tin oxide modified with oxides of copper (II) and vanadium (V) in gas chromatography. As an analytical signal the electrical conductivity change of the film during its contact with the flow of carrier gas containing a detectable impurity is used.

Keywords: VOCs, detection, GC, thermocatalysis.

#### Введение

Проблема исследования распространения и распределения загрязнителей окружающей среды занимает важное место среди задач экологической химии. Стремительно возрастающее развитие промышленного производства приводит к повышению числа источников загрязнения окружающей среды, носящих антропогенный характер. Кроме прочих факторов, пристальное внимание вызывает загрязнение атмосферы — одного из важнейших компонентов экосистемы [Другов, Березкин, 1981].

Загрязненный воздух является одним из наиболее актуальных объектов аналитической химии по следующим причинам:

- 1. Атмосферный воздух является многокомпонентной смесью, в котором содержится большое число соединений различных классов; их концентрации зачастую находятся на уровне следовых количеств ( $10^{-4}$ - $10^{-7}$  % и ниже).
- 2. Вследствие содержания в атмосферном воздухе высокого количества влаги и возможного протекания химических реакций между загрязнителями он является лабильной, непостоянной по химическому составу системой. [Другов, Березкин, 1981] Таким образом, для проведения исследований подобного типа требуются раз-

работка и внедрение в эксплуатацию высокочувствительных приборов и устройств, позволяющих проведение анализа как в непрерывном, так и в экспресс-вариантах.

В настоящее время большую практическую важность имеют устройства для контроля качества атмосферного воздуха, особенно в рабочих помещениях. Для этой цели

активно разрабатываются различные варианты газочувствительных сенсоров [W. Göpel, 1989]. Принцип работы таких сенсоров основан на явлении гетерогенных каталитических реакций, возникающих на границе газ-твердое тело, в результате которых происходит резкое временное повышение электрической проводимости пленки [Moseley, Crocker, 1996]. Наиболее перспективными материалами для изготовления таких пленок являются системы на основе оксидов переходных металлов [Fine et al., 2010].

С другой стороны, высокая чувствительность и крайне высокая селективность методов газовой хроматографии, известной в числе распространенных средств аналитической химии, позволяет усилить эффект металлооксидных сенсоров при совместном применении.

Необходимая степень селективности анализа достигается путем варьирования модифицирующих добавок сенсора, а увеличение предела детектирования — за счет установки детектора на серийно производимый газовый хроматограф. В качестве основного компонента выбран диоксид олова, традиционно используемый для изготовления газочувствительных сенсоров, а в качестве модифицирующего компонента взяты оксиды меди и ванадия, хорошо известные как катализаторы окислительных процессов. При импульсном вводе примесей аналитический сигнал, генерируемый пленками такого типа, имеет форму хроматографического пика, что позволяет проводить количественный анализ летучих органических соединений воздуха.

### 1. Способ получения сенсорных пленок и конструкция детектора

Используемые в работе сенсоры представляют собой тонкие пленки смешанных оксидов переходных металлов, нанесенные на поверхность тонких стеклянных трубок с помощью пиролиза растворов соответствующих солей в этаноле, при этом концентрация хлорида олова (IV) составляет 1 %, концентрация нитратов меди (II) и ванадия (III) — в 30 раз меньшую.

Детектор состоит из двух блоков: измерительного и регистрирующего. Оболочкой детектора является блок из алюминиевого сплава, в верхних стенках которого размещаются нагреватель и термопара, при этом в боковых частях имеются полости для размещения двух подложек с пленками (рис. 1).

Объем пространства, в котором формируется аналитический сигнал, составляет примерно 10 мм<sup>3</sup>. Посредством контактов регистрирующий блок соединяется с АЦП 'S-Recorder-E', сигнал с которой снимается в графическом виде. Установка позволяет принимать сигналы непосредственно от двух сенсоров различного состава, при этом сигнал снимается без дополнительного усиления.

Детекторная камера подключена к насадочной колонке 3 м \* 3 мм газового хроматографа «Цвет-500», наполненной

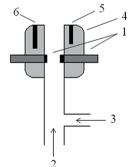


Рис. 1. Схема термокаталитического детектора. I — пленки, 2 — поток газа-носителя из колонки, 3 — очищенный воздух, 4 — оболочка детектора, 5 — термопара, 6 — нагреватель.

сорбентом карбовакс 20М на инертоне. В целях регенерации поверхности пленок, в камеру детектора дополнительно подается поток очищенного воздуха (кислород которого используется в качестве газа-окислителя гетерогенной реакции) со скоростью 20 мл/мин.

## 2. Влияние температуры на величину аналитического сигнала и детектирующая способность пленок

Температурные зависимости изучались при постоянной скорости подачи газа-носителя. Нагревание пленки состава  $SnO_2/3$  % CuO осуществлялось ступенчато, шагом в 25 °C. На рис. 2 представлена зависимость аналитического сигнала от температуры. Как можно заметить, оптимальной температурой для проведения анализа является 400 °C.

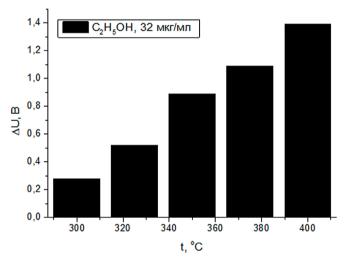


Рис. 2. Зависимость отклика термокаталитического детектора от температуры.

Для проверки активности полученных пленок в качестве детекторов для газовой хроматографии в качестве тестовых веществ использовались летучие органические соединения различных классов. Условия анализа: температура испарителя —  $180\,^{\circ}$ C, термостата колонки —  $120\,^{\circ}$ C, детектора —  $400\,^{\circ}$ C, скорость азота через колонку —  $30\,$  мл/мин, скорость подачи воздуха в детектор —  $20\,$  мл/мин. Результат исследования представлен на рис. 3.

Можно заметить, что пики имеют типичную «хроматографическую» форму, при этом время выхода на нулевую линию обычно выше, чем в случае серийно производимых детекторов, что говорит о его инерционности. Приведенный ниже рис. 4 иллюстрирует эту особенность в сравнении сигналов пары термокаталитических детекторов различного состава и серийного детектора по теплопроводности (катарометра) по отношению к одному и тому же анализируемому соединению, взятого в одинаковом количестве.

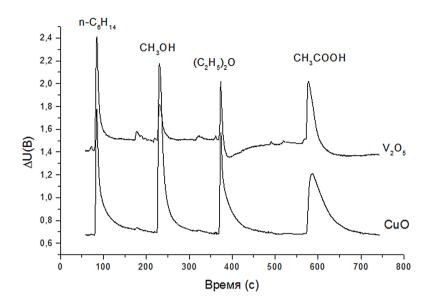


Рис. 3. Аналитический сигнал, снятый с двух детекторов различного состава. Объем каждой пробы -1 мкл.

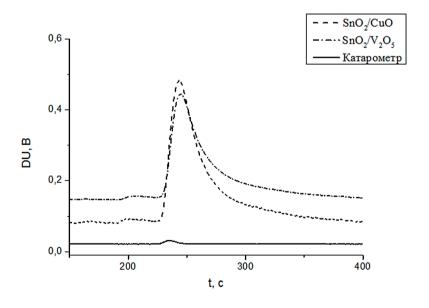


Рис. 4. Сравнение откликов пары термокаталитических детекторов в сравнении с детектором по теплопроводности. Концентрация паров этилацетата -2 мкг/мл, объем пробы -1 мл.

На рис. 4 можно заметить еще одну особенность — повышенная по сравнению с катарометром чувствительность термокаталитического детектора.

Важным условием газохроматографического детектора является наличие линейного динамического диапазона, то есть интервала, в границах которого сохраняется линейная зависимость показаний детектора от концентрации или количества анализируемого вещества. Для определения линейного диапазона был проанализирован ряд смесей очищенного воздуха с различной концентрацией паров этанола (рис. 5).

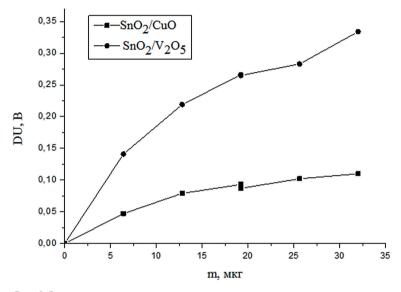


Рис. 5. Зависимость величины сигнала от массы анализируемого соединения.

В целом полученные зависимости оказались нелинейными, однако в интервале малых концентраций присутствует линейность. Отсутствие линейности в интервале больших концентраций можно объяснить явлением блокировки активных центров, ответственных за формирование аналитического сигнала, молекулами органического соединения. Чувствительность данного типа детекторов оказалась в пределе 0,5 мкг.

#### Заключение

Применение термически активных полупроводниковых металлооксидных пленок в газовой хроматографии можно признать эффективным. Пленки предложенного состава демонстрируют отчетливый отклик на используемые в анализе летучие органические соединения. Детектор отличает относительная простота приготовления и малая стоимость, низкий предел детектирования (особенно явно заметный в сравнении с катарометром). К явным недостаткам детектора можно причислить инерционность и нелинейность большей части калибровочных кривых. Низкий предел детектирования

наряду с возможностью оснащения им портативных газовых хроматографов является неоспоримым достоинством в проведении экспресс-анализов при экологических, технологических, токсикологических исследованиях.

### Литература

- 1. *Другов Ю.С., Березкин В.Г.* Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. М.: «Химия», 1981.-256 с.
- 2. Fine G.F., Cavanagh L.M., Afonja A., Binions R. Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring // Sensors, 10, 2010, p. 5469-5502.
- 3. *G pel W.* Solid-state chemical sensors: atomistic models and research trends // Sensors and Actuators, 16, 1989, p. 167-193.
- 4. Moseley P.T., Crocker A.J. Sensor Materials. Institute of Physics, Bristol, 1996. 227 p.