

УДК 623.459.5

Сенсорные системы для экспресс-определения токсичных химикатов

Л. Ф. Щербакова, А. В. Шантроха, И. В. Егоров, А. А. Щербаков

Саратовский военный институт радиационной, химической и биологической защиты

В последние годы все более пристальное внимание уделяется разработке доступных экспресс-методов анализа с достаточными уровнями чувствительности и избирательности. Особый интерес вызывает возможность их реализации в миниатюрных аналитических устройствах — сенсорах.

Сенсоры классифицируются по природе измеряемой величины: проводимости, приращения массы, характеристик поверхностных акустических волн и оптических параметров [1]. Кратко охарактеризуем особенности функционирования сенсоров, которые могут применяться для контроля токсичных веществ.

Сенсоры на основе полупроводниковых материалов.

Для решения различных аналитических задач широкое применение нашли металлооксидные сенсоры. Принцип действия их заключается в изменении проводимости широкозонных полупроводников на основе оксидов олова, цинка, титана, вольфрама, индия и иридия, легированных металлами с каталитическими свойствами (палладий, платина) при повышенной температуре в присутствии определяемых веществ в анализируемых газах. Полупроводниковый материал, контактирующий с газовыми смесями, размещается между двумя металлическими контактами сверху резистивного нагревательного элемента, обеспечивающего рабочую температуру сенсора в интервале 200—400 °С.

Как правило, предел обнаружения вещества с помощью сенсоров на основе оксидных материалов находится в диапазоне 5—500 ppm. Одним из недостатков металлооксидных сенсоров является подверженность их отравлению (необратимое ингибирование) летучими соединениями серы и некоторыми органическими соединениями. И все же, несмотря на это, низкая стоимость и коммерческая доступность определили наиболее широкое распространение этих сенсоров.

В качестве активных материалов в сенсорах проводимости используются также органические полимеры. При экспонировании таких сенсоров в газовой среде, содержащей пары определяемого токсиканта, за счет образования различных типов связей с полупроводниковым полимером могут создаваться новые соединения (ионные ассоциаты, комплексы с переносом заряда и др.), меняющие электронное состояние полупроводника и соответственно его проводимость. Влияние тех или иных веществ на проводимость сенсора в значительной степени определяется функциональными группами, которыми модифицирован полимер.

С развитием микроэлектронных технологий, позволяющих изготавливать электродные подложки с зазорами между электродами в 10—20 мкм, полимерные и металлооксидные сенсоры стали использовать в устройствах типа «электронный нос».

Полимерные сенсоры работоспособны при комнатной температуре, функционируют в составе портативных приборов, способных обнаруживать примеси

на уровне 0,1 ppm. Однако серийные приборы имеют чувствительность на уровне 10—100 ppm.

Сенсоры на базе металлооксидных каталитических полевых транзисторов. В основе работы этих сенсоров лежат реакции летучих органических соединений на активной поверхности сенсора, ускоряемые добавками каталитически активных металлов. Летучие продукты реакций, диффундируя через затвор транзистора, изменяют его электрические параметры, что вызывает формирование аналитического сигнала. Типичная конструкция такого сенсора включает в себя полупроводник *p*-типа с двумя *n*-легированными областями и металлическими контактами. Чувствительность и селективность сенсора обеспечиваются варьированием толщины активной зоны и типа катализатора, а также подбором рабочей температуры, при которой функционируют элементы системы.

Использование сенсорных устройств на основе полевых транзисторов ограничено в основном лабораторными исследованиями.

Оптико-волоконные сенсоры. Это еще один современный тип сенсоров, применяемых в устройствах «электронный нос». В этих сенсорах чувствительными элементами являются стеклянные микроволокна, покрытые по торцу или боковой поверхности химически активным материалом. В качестве активного материала используются специально подобранные или синтезированные флуоресцентные красители, иммобилизованные в полимерной матрице. Луч света, распространяясь вдоль оптического волокна, производит своеобразный «опрос» химического покрытия. При взаимодействии с летучими компонентами (определяемые вещества) изменяется поляризуемость окружения красителей, соответственно в спектре флуоресценции красителя происходят изменения. Предел обнаружения ниже 1 ppm.

Биосенсоры. Аналитический эффект биосенсоров проявляется в изменении интенсивности спонтанной биолюминесценции водных проб, содержащих токсичные соединения. На этом принципе функционируют приборы, регистрирующие слабые световые потоки биосенсора с помощью фотоэлектронного умножителя, работающего в режиме счета анодных импульсов. Для инкубации жидкой пробы используются стеклянные цилиндрические пробирки (диаметр 12,7 мм, высота 48 мм). При измерении токсичности пробирка с пробой и биосенсором вводится в прибор с помощью кюветного отделения карусельного типа, стыкующегося с основным корпусом прибора. Диапазон длин волн регистрируемого свечения составляет 300—600 нм. Область максимальной спектральной чувствительности фотоэлектронного умножителя лежит в диапазоне 380—490 нм.

К настоящему времени разработан ряд аналитических приборов на основе биосенсоров. В частности, прибор «Биотокс-10М», использующий высокочувст-

вительные микробные биосенсоры «Эколюм», является функциональным элементом новой технологии экологического контроля [2].

Мультисенсорные системы используются в приборах типа «электронный нос» и «электронный язык». Они признаны перспективными для создания комплексов экологического мониторинга газовых и жидких сред.

В частности, мультисенсорная система на основе халькогенидных стекол состава $x\text{AgI}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$ [3] используется для определения катионов тяжелых металлов и неорганических анионов в природных и сточных водах [4], в технологических растворах гальванических ванн [5], в дымовых газах мусоросжигательных заводов.

Разработана мультисенсорная система на основе сенсоров с пластифицированными поливинилхлоридными мембранами для отдельного определения анионных, катионных и неионогенных поверхностно-активных веществ в природных водах [6].

Портативное устройство, включающее четыре различных электрохимических сенсора, рекомендуется к использованию для обнаружения опасных веществ в аварийных ситуациях, например при разливе, а также при перевозке грузов на судах [7].

Назначение приборов типа «электронный нос» и «электронный язык» — идентификация и количественное определение в пробах веществ различной природы, поэтому в мультисенсорную систему, реализующую эти функции, включают неселективные химические сенсоры, обладающие перекрестной чувствительностью. Конструкция системы такова, что можно оперативно менять состав набора сенсоров и тем самым «настраивать» ее на конкретную задачу. Программное обеспечение мультисенсорной системы позволяет интерпретировать многомерный отклик набора сенсоров. При этом могут быть использованы программные модули с заложенными в них типовыми алгоритмами решения задач по распознаванию образцов и для многомерных калибровок.

Пьезоэлектрические сенсоры. Действие пьезоэлектрических сенсоров обусловлено их чувствительностью к изменению массы. Эти сенсоры разделяются на два подвида: кварцевые кристаллические микровесы и сенсоры, использующие поверхностные акустические волны.

Кристаллические микровесы представляют собой кварцевый резонаторный диск (пьезокристалл) с полимерным покрытием, по обе стороны которого располагаются металлические электроды [8]. Пьезокристалл характеризуется собственной резонансной частотой, возбуждаемой переменным током (например, частотой 10 или 30 МГц), определяемой, в том числе, его массой. При экспозиции подобных сенсоров в парах, содержащих определяемые вещества, последние адсорбируются на покрытие и изменяют резонансную частоту пьезокристалла. Последующая экспозиция сенсора в газовой среде, не содержащей определяемые вещества, возвращает частоту на первоначальный уровень.

Подбор покрытий, в частности, применение известных селективных фаз для газовой хроматографии, позволяет создавать кристаллические микровесы для специальных аналитических систем. Характерная особенность данного типа сенсоров — линейность калиб-

ровочной кривой в широком динамическом диапазоне. Время отклика и время восстановления сенсора минимизируются путем оптимизации массовых и габаритных характеристик пьезокристалла, а также толщины сорбционного слоя. Предел обнаружения вещества с помощью кварцевых кристаллических микровесов может достигать 1 нг [9].

Сенсоры, использующие поверхностные акустические волны, — ПАВ-сенсоры — чувствительны к состоянию поверхности звукопровода, по которому распространяются эти волны [10]. Адсорбция молекул на поверхности звукопровода приводит к изменению параметров распространения акустических волн, что вызывает сигнал на выходе устройства. В этом состоит принцип действия газовых датчиков сорбционного типа на поверхностных акустических волнах. Для обеспечения избирательности на поверхность звукопровода наносится слой вещества, обладающего адсорбционной способностью по отношению к определяемым веществам. ПАВ-сенсоры нашли применение в аналитических средствах, например, один из подобных приборов — скоростной хроматограф zNose фирмы Electronic Sensor Technology (США).

Определенным недостатком модификаций пьезоэлектрических сенсоров, построенных на измерении приращения массы, является более сложная техническая реализация по сравнению с сенсорами проводимости, однако зачастую этот недостаток окупается более низким пределом обнаружения веществ.

Нами были выполнены исследования по изучению влияния толщины поглотительного слоя сорбентов, температурного режима, скорости паровоздушного потока на сорбцию фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) с использованием термодесорбера АСЕМ 900 фирмы Dynatherm Analytical Instruments. Эксперименты проводили на установке, включающей последовательно соединенные основные элементы: патрон с сорбентом, термодесорбер, капиллярную колонку и детектирующую систему.

Отбор паров ФОВ из газодинамического стенда осуществлялся путем прососа воздушного потока через сорбирующий материал, помещенный в патрон. Слой сорбента фиксировался сетками из стекловолокна, размещенными в нижней и верхней частях патрона.

Концентрация, создаваемая с использованием газодинамического стенда, для всех ФОВ находилась на уровне $1 \cdot 10^{-3}$ мг/м³. Контроль и стабилизацию создаваемых концентраций осуществляли с помощью аттестованных методик выполнения измерений МВИ № 031-01-122-04, 031-01-123-04, 031-01-145-05. Детектирующей системой служил пламенно-фотометрический детектор, настроенный по каналу фосфора с длиной волны 525 нм.

Для экспериментальной оценки процесса сорбции-десорбции малых количеств ФОВ на выбранных сорбентах использовалась установка (см. схему), которая позволяет имитировать процесс элюирования веществ из сорбционного патрона как процесс газохроматографического разделения.

В газовый хроматограф HP 5890, оснащенный делителем потока и пламенно-фотометрическим детектором, устанавливался сорбционный патрон из нержавеющей стали (внутренний диаметр 2 мм и длина 150 мм).

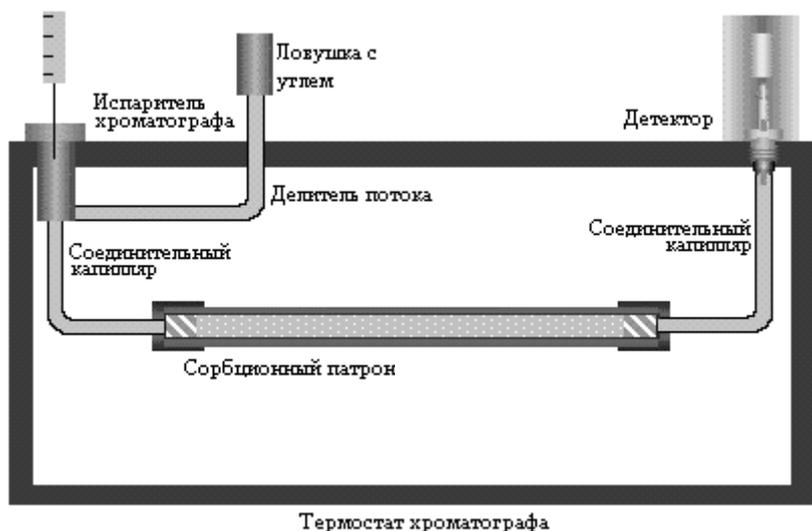


Схема экспериментальной установки

Один конец патрона подсоединялся к испарителю хроматографа, а другой — к детектору. В качестве газа-носителя использовался гелий. Скорость газа-носителя варьировалась в пределах от 10 до 50 см³/мин. Исследования проводились в изотермическом режиме.

При выборе сорбента необходимо комплексно рассматривать физические и химические свойства как сорбента, так и определяемого вещества [11–24]. Поглотитель должен обладать высокой сорбционной способностью по отношению к извлекаемым веществам, иметь развитую поверхность (до 1000 м²/г) и не вступать в химическое взаимодействие с извлекаемыми веществами. Кроме того, поглотитель должен быть механически прочным, достаточно термически стойким и обладать высокими десорбционными характеристиками. Последнему требованию в наибольшей степени удовлетворяют сорбционные материалы, которые проявляют неспецифические межмолекулярные взаимодействия.

В качестве поглотителя для извлечения ФОВ из паровоздушной среды в наших исследованиях были использованы полимерные сорбенты Амберлит ХАД-2, Порapak Q, Хромосорб 104, Хромосорб 106, Тенах-ТА (см. таблицу).

На основании результатов исследования были оптимизированы масса, рабочая температура поглотителя и скорость газа-носителя через слой сорбента,

обеспечивающие полное поглощение отравляющего вещества из воздуха. Оптимизацию проводили по времени удерживания вещества. Оптимальное время удерживания зарина, зомана и вещества типа Vx принимали на основании оценки каждого из параметров, включая массу сорбента, температуру теплового поля, скорость потока газа-носителя. По всем сорбентам параметры оптимизировались так, чтобы хроматографический пик анализируемого соединения имел максимальную интенсивность и минимальную ширину. При этом время удерживания ФОВ и растворителя не должны совпадать и иметь значение до 2 мин.

Масса сорбента ограничивалась геометрическими размерами сорбционного патрона и варьировалась в интервале 0,2–1,0 г при высоте рабочего слоя 10–50 мм. Оптимальное время удерживания ФОВ при прохождении

через слой сорбента соответствует массе сорбента 0,6 г.

Измерения при скорости пропускания газа-носителя через слой сорбента массой 0,6 г в интервале 10,0–50,0 см³/мин показали, что увеличение скорости пропускания газа приводит к уменьшению времени удерживания ФОВ. Оптимальным для всех сорбентов является скорость 50 см³/мин. При этой скорости происходит наилучшее разделение ФОВ на всех сорбентах (высота хроматографического пика максимальна).

Эффективность извлечения ФОВ из сорбента под действием теплового поля зависит от природы ФОВ, температуры, характера поверхности сорбента. Исследуемые фосфорорганические токсиканты недостаточно устойчивы к воздействию высоких температур, обычно их термическое разложение при атмосферном давлении происходит до достижения температур кипения. Следовательно, для уменьшения потерь анализируемых веществ в результате их термического разложения необходимо обеспечить большую скорость подъема температуры (термический удар) и быстрое удаление десорбированных паров из зоны нагрева.

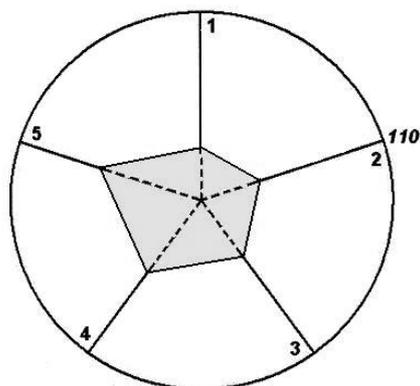
Изучение влияния температуры на время удерживания ФОВ в интервале 50–200 °С при толщине поглотительного слоя, соответствующего массе 0,6 г, и скорости пропускания газа-носителя 50 см³/мин показало, что оптимальное время удерживания достигается при температуре 200 °С для всех исследуемых веществ.

Таблица

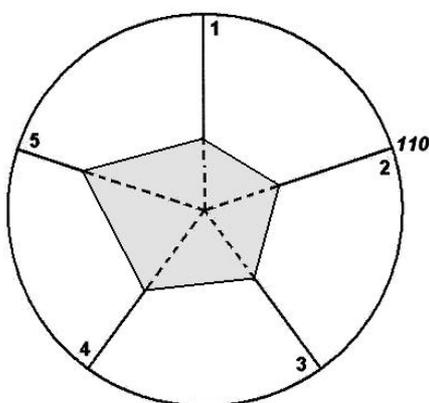
Сорбенты, эффективные для извлечения фосфорорганических отравляющих веществ из паровоздушной среды

| № | Марка сорбента | Основа полимера | Удельная площадь поверхности, м ² /г | Средний диаметр пор, нм |
|---|----------------|-------------------------------------|---|-------------------------|
| 1 | Амберлит ХАД-2 | Стирол—дивинилбензол | 300–400 | 8,5 |
| 2 | Порapak Q | Этилстирол—дивинилбензол | 600–650 | 7,5 |
| 3 | Хромосорб 104 | Акрилонитрил—дивинилбензол | 100–200 | 70 |
| 4 | Хромосорб 106 | Сшитый полистирол | 700–800 | 5 |
| 5 | Тенах-ТА | 2,6-Дифенил- <i>n</i> -фениленоксид | 19–22 | 140 |

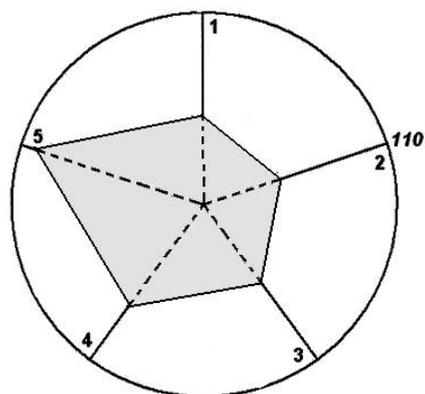
а



б



в



Визуальные образы зарина (а), зомана (б) и вещества типа Vx (в)

Дальнейшее повышение температуры нецелесообразно, так как приводит к снижению времени удерживания.

Для обработки полученных результатов с помощью ЭВМ, идентификации и количественной оценки анализируемых соединений строились визуальные образы (см. рисунок).

Для построения визуальных образов зарина, зомана и вещества типа Vx использовали круговую диаграмму,

радиусы (1—5) которой обозначают различные сорбенты (см. таблицу), длина радиуса соответствует времени удерживания 110 с (максимальное время удерживания всех ФОВ на исследуемых сорбентах). На каждом радиусе откладывали оптимальное время удерживания вещества на данном сорбенте.

На основе полученных визуальных образов предложен алгоритм качественного и количественного определения ФОВ:

1) качественное определение путем сравнения полученного визуального образа с визуальными образами индивидуальных веществ, занесенных в библиотеку данных;

2) выбор сорбента по круговой диаграмме, характеризующего максимальным временем удерживания;

3) определение концентрации вещества путем сравнения площади хроматографического пика с градуировочной зависимостью (количественная оценка проводилась по сорбенту Терах-ТА, 5-й вектор).

В наших экспериментах количественное определение ФОВ проводилось с использованием сорбентов, обладающих наибольшей сорбционной способностью к веществу. Применение в перспективе сорбентов с молекулярными «отпечатками» [25, 26] позволит осуществить селективную сорбцию зарина, зомана и вещества типа Vx.

* * *

В самом ближайшем будущем можно обоснованно прогнозировать появление целого семейства сенсорных систем, интегрированных в портативные приборы специального назначения. По основным техническим параметрам такие приборы не будут уступать современным техническим средствам, используемым при инструментальном анализе. В значительной части приборы, включающие неспецифические сенсоры, будут ориентированы преимущественно на анализ воздушных проб, хотя в настоящее время уже имеются технические решения по созданию мультисенсорных систем для анализа водных проб.

Чрезвычайно актуальным представляется использование вышеуказанных разработок для решения конвенционных задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучменко Т.А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж, Воронеж. гос. технол. акад. 2001. 280 с.
2. Ганишин В.М., Чебышев А.В., Фесенко А.В. Специальная техника, 1998, № 4—5, с. 2.
3. Мартенсен Дж., Легин А.В., Ипатов А.В., Рудницкая А.М., Власов Ю.Г., Хьюлер К. Ж. прикл. химии, 1999, т. 72, вып. 4, с. 633.
4. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Ж. аналит. химии, 1997, т. 52, № 8, с. 837.
5. Власов Ю.Г., Ермоленко Ю.Е., Легин А.В., Мурзина Ю.Г. Там же, 1999, т. 54, № 5, с. 542.
6. Кулапина Е.Г., Михалева Н.М., Шмаков С.Л. Там же, 2004, т. 59, № 5, с. 547.
7. Stetter J.R., Jurs P.C., Rose S.L. Anal. Chem., 1986, v. 58, № 4, p. 860.
8. Коренман Я.И., Кучменко Т.А. Сенсор, 2002, №1, с. 24.

9. Ганишин В.М., Фесенко А.В., Чебышев А.В. Тез. докл. Всерос. конф. с междуна. участием «Сенсор-2000. Сенсоры и микро-системы», СПб., 21-23 июня, 2000. СПб., 2000. 303 с.
10. Крышталъ Р.Г., Кундин А.П., Медведь А.В., Шемет В.В. Письма в ЖТФ, 2002, т. 28, вып. 2, с. 25.
11. Carbotrap — An Excellent Adsorbent for Sampling Many Airborne Contaminants. Supelco Reporter. Vol V, № 1, Supelco, Inc., Bellefonte, PA, 1986, p. 5.
12. Comes P., Gonzalez-Flesca N., Menard T., Grimalt J. Anal. Chem., 1993, v. 65, p. 1048.
13. Harper M. Ann. Occup. Hyg., 1993, v. 37, № 1, p. 65.
14. Pankow J. Anal. Chem., 1988, v. 60, p. 950.
15. Figge K., Rabel W., Wieck A. Z. Anal. Chem., 1987, Bd. 327, S. 261.
16. Kawata K., Uemura T., Kifune I., Tominaga Y., Oikawa K. Bunseki Kagaku, 1982, v. 31, p. 453.
17. Seshadri S., Bozelli J. Chemosphere, 1983, v. 12, № 6, p. 809.
18. Zaranski M., Bidleman T. J. Chromatogr., 1987, v. 409, p. 235.
19. Billings W., Bidleman T. Environ. Sci. Technol., 1980, v. 14, № 6, p. 679.
20. Riba M., Clement B., Haziza M., Torres L. Toxicol. Environ. Chem., 1991, v. 31—32, p. 235.
21. Peters R., Bakkeren H. Analyst, 1994, v. 119, p. 71.
22. Hart K., Isabelle L., Pankow J. Environ. Sci. Technol., 1992, v. 26, p. 1048.
23. Staniewski J., Rijks J. J. High Resolut. Chromatogr., 1993, v. 16, p. 182.
24. Badol C., Borbon A., Locoge N., Léonardis T., Gallo J.C. J. Anal. and Bioanal. Chem., 2004, v. 378, p. 1815.
25. Дмитриенко С.Г. Полимеры с молекулярными отпечатками — новые материалы для разделения и концентрирования органических соединений. МГУ, Химический ф-т, 2005.
26. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Сигейкин Г.И. Успехи химии, 2002, т. 71, 2, с. 159.