На правах рукописи

ПАВЛЮКОВИЧ Надежда Геннадьевна

ПЬЕЗОМАССМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ РЕЦЕПТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ХИМИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН

Научные руководители:

доктор химических наук

И.А.Розанов Изоро Анурыя кандидат химических наук Д.А.Мурашов Диниры Алексейвии

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

С.П.Губин Сергей Повять

доктор химических наук

В.В.Тепляков Антя Дладиний Васиневи

Ведущая организация:

Институт геохимии и аналитической

химии им.В.И.Вернадского РАН

Защита состоится 9 октября 2001 года в 11 часов на заседании Диссертационного совета К 002.021.01 в Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: Москва, Ленинский проспект, 31.

Автореферат разослан 7 сентября 2001 года.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат химических наук

Л.И.Очертянова

Актуальность. Химическая сенсорика - быстро прогрессирующее в течение последних двух десятков лет научное направление с активно формирующейся экспериментальной и теоретической базой, концепциями и терминологией. За рубежом интенсивные исследования, ориентированные на создание и разработку пьезомассметрических сенсорных устройств наиболее широко проводятся в технологически развитых странах, таких как США. Германия. Япония. Масштаб отечественных исследований в этой актуальной области более скромный. Основной проблемой химической сенсорики является проблема создания высокочувствительных и селективных рецепторных материалов. Большинство исследований в этой области касается чисто эмпирического подбора материалов из числа неподвижных газохроматографических фаз. Такой подход ограничивает возможность построения собственных теоретических моделей, не стимулирует поиск новых химических и структурных классов материалов. В перспективе центр тяжести исследований в области химической сенсорики должен быть сосредоточен на разработке теоретических основ и концепций поиска высокочувствительных и селективных материалов, развитии методологии экспериментальных исследований и обработке данных, накоплении массивов экспериментальных результатов, изучении новых химических и структурных классов веществ, разработке технологий химического и структурного модифицирования материалов-рецепторов.

<u>Цель работы</u>. Изучение физико-химических характеристик взаимодействия в системах «парообразный аналит — рецепторный материал» и установление корреляций между структурно-химическими свойствами чувствительного материала и его свойствами как материала-рецептора. Поиск и создание новых чувствительных и селективных рецепторных материалов.

Достижение поставленной цели потребовало:

- совершенствования методологии основного метода исследования метода пьезомассметрии;
- сопоставления результатов, получаемых методом пьезомассметрии, с результатами классического гравиметрического метода;
- формирования оптимального набора физико-химических параметров для оценки, сопоставления и отбора рецепторных материалов;

- 4) исследования различных классов рецепторных материалов для химических газовых сенсоров, чувствительных к парам органических аналитов;
- 5) исследования широкого набора аналитов, достаточно полно представляющих различные классы органических соединений;
- отработки технологии нанесения тонкопленочных покрытий рецепторных материалов на поверхности пьезокварцевого преобразователя.

Научная новизна:

- сформирован комплекс критериев оценки и отбора рецепторных материалов сенсорных устройств;
- исследованы сорбционные свойства около 20 полимерных соединений из числа слабосшитых органополисилоксанов, карбоцепных полимеров и фосфазенов;
- определены физико-химические характеристики взаимодействия более чем в 300 системах «парообразный аналит – тонкопленочный рецептор» в виде кинетических кривых сорбционно-десорбционных циклов, изотерм сорбции, коэффициентов распределения, удельных чувствительностей и др.;
- для отдельных рядов рецепторных материалов найдены корреляции «состав, структура — свойства» и дана их интерпретация с точки зрения реализации различных механизмов межмолекулярных взаимодействий «аналит рецептор»;
- для большинства систем «аналит рецептор» установлен сложный характер изотерм сорбции, в отдельных случаях отмечено появление тонкой структуры;
- путем искусственного регулирования пористости рецепторного материала получен эффект многократного увеличения сорбционной способности сенсорного покрытия.

Практическая значимость:

- предложены принципы поиска и отбора рецепторных материалов сенсорных систем:
- создана база экспериментальных данных по более чем 300 аналитическим системам «парообразный аналит – тонкопленочный рецептор»;
- найдены эффективные покрытия пьезохимических газовых сенсоров для оп-

ределения паров предельных и ароматических углеводородов, их хлорпроизводных, спиртов, кетонов, простых и сложных эфиров, карбоновых кислот на уровне ПДК рабочей зоны и довзрывоопасных концентраций;

- оценены воспроизводимость, стабильность, продолжительность срока службы и другие рабочие характеристики изученных материалов;
- разработаны приемы структурного модифицирования рецепторных материалов для улучшения их рабочих характеристик;
- оценены относительные вклады поверхностной и объемной сорбции.

На защиту выносятся:

- 1. База данных рецепторных материалов, пригодных для детектирования паров органических веществ на уровне ПДК рабочей зоны и довзрывоопасных концентраций, сформированная на основании полученных физико-химических характеристик взаимодействия в системах «аналит рецептор».
- 2. Результаты изучения влияния химической природы боковых заместителей полимерной цепи на характеристики взаимодействия в системах «парообразный аналит – тонкопленочный рецептор» и их интерпретация.
- 3. Зависимости рабочих характеристик сенсорного покрытия от агрегатного и фазового состояний полимерного рецепторного материала.
- 4. Комплекс характеристик для отбора рецепторных покрытий пьезохимических сенсоров паров предельных и ароматических углеводородов, их хлорпроизводных, спиртов, кетонов, простых и сложных эфиров, карбоновых кислот.
- 5. Способ регулирования пористости полимерных рецепторных материалов, позволяющий увеличивать их чувствительность и селективность по отношению к парообразным аналитам.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на 9°й Международной торговой ярмарке-конференции по сенсорам, трансдукторам и системам (Нюрнберг, Германия, 1999), XLII Научном съезде ПХО СИТХП (Жешув, Польша, 1999), Всероссийской конференции «Химический анализ веществ и материалов» (Москва, 2000), Всероссийской конференции с международным участием «СЕНСОР 2000. Сенсоры и микросистемы» (Санкт-Петербург, 2000), ежегодных конференциях ИОНХ РАН, научных семинарах

сектора физикохимии сенсорных материалов ИОНХ.

<u>Публикации</u>. По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 4 статьи.

<u>Объем и структура диссертации</u>. Диссертация состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и обсуждение), выводов и списка цитируемой литературы из 162 наименований. Работа изложена на 158 страницах, содержит 63 рисунка и 31 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Проведенный в главе 1 (литературный обзор) анализ публикаций, посвященных химическим сенсорам газовых сред, позволяет сделать вывод, что все большее внимание уделяется пьезомассметрическим сенсорным устройствам. Чувствительность массметрического сенсора, равно как и его селективность, быстродействие и другие рабочие характеристики в значительной мере определяются природой рецепторного материала, нанесенного на поверхность акустоволнового преобразователя. Поэтому задача создания пьезохимического газового сенсора в первую очередь сводится к поиску подходящего рецепторного материала. Последний должен эффективно связывать целевой аналит, не реагируя на посторонние вещества, взаимодействовать с аналитом быстро и обратимо, и также быстро освобождаться от него, образовывать на поверхности преобразователя тонкие устойчивые пленки и т.д.

По данным проведенного обзора литературы, благодаря своим химическим, физико-химическим и технологическим свойствам, достаточно перспективными рецепторными материалами признаны органические и элементорганические полимерные соединения.

В главе 2 (экспериментальная часть) описана разработанная методика проведения пьезомассметрического исследования, проводившегося на оригинальной экспериментальной установке с динамическим режимом и импульсным вводом парообразного аналита. Регистрация экспериментальных данных осуществлялась в реальном масштабе времени. Последующая обработка данных проводилась с помощью программы Excel.

В качестве акустоволновых преобразователей в работе использова-

лись серийно выпускаемые пьезокварцевые резонаторы (ПКР) АТ-среза с серебряными электродами и рабочей частотой 8 МГц. Исследуемый рецепторный материал наносился в виде тонкого слоя на поверхность электродов ПКР, а затем датчик с чувствительным покрытием помещался в проточную газовую микрокювету объемом 1,5 мл. Газом-носителем служил воздух. Скорость газового потока составляла 6 мл/мин.

В качестве основного способа формирования чувствительных слоев на поверхности ПКР использовался метод центрифугирования растворов рецепторных материалов. В отдельных случаях применялись методы испарения капли, пульверизации, накрашивания и другие.

В качестве рецепторных материалов исследованы различные полимерные соединения из числа карбоцепных полимеров, органополисилоксанов, фосфазенов (таблица 1).

Таблица 1.

	Органополисилоксаны				
с ра	зличными боковыми заместителями основной цепи				
сиэл дм	только –СН₃ группы				
СИЭЛ МФ-1	75% –СН₃ и 25% –С₅Н₅ групп				
СИЭЛ МФ-2	25% –СН₃ и 75% –С ₆ Н₅ групп				
СИЭЛ ДФ	только –С ₆ Н₅ группы				
СИЭЛ ФТ-1	85% –CH ₃ и 15% –CH ₂ CH ₂ CF ₃ групп				
СИЭЛ ФТ-2	35% –CH₃ и 65% –CH₂CH₂CF₃ групп				
	Карбоцепные полимеры				
ПДВ	полидивинил				
ПДВС-30	полидивинилстирол с 30% элементарных звеньев стирола				
ПДВС-45	полидивинилстирол с 45% элементарных звеньев стирола				
ПДВАН	полидивинилакрилонитрил				
	с 27% элементарных звеньев акрилонитрила				
ПИ	полиизопрен				
ПММА	полиметилметакрилат				
ПВС	поливиниловый спирт				
ПС	полистирол				

	Фосфазены
АХЦТФ	гем-(изопропиламино)дихлорциклотрифосфазен
АЭЦТФ	гем-(изопропиламино)диэтоксициклотрифосфазен
ПТФЭФ	поли- <i>бис-</i> (трифторэтокси)фосфазен

В качестве аналитов в работе изучены пары представителей основных классов органических соединений из числа предельных и ароматических углеводородов, их хлорпроизводных, спиртов, кетонов, карбоновых кислот, простых и сложных эфиров, а также пары воды.

Поглощение паров аналита чувствительным покрытием ПКР приводит к увеличению массы рецепторного слоя, что вызывает падение рабочей частоты колебаний резонатора (отклик датчика), количественно описываемое уравнением Сауербрея:

$$\Delta f = -2.3 \cdot 10^{-6} f_p^2 \Delta m / A$$
,

где Δ m- масса покрытия, г; f $_p$ - резонансная частота датчика, МГц; Δ f- изменение частоты, Гц; A- площадь покрытия, см 2 .

Так как до сих пор в зарубежных и в отечественных публикациях не уделялось должного внимания созданию стандартного комплекса физико-химических параметров, пользуясь которым можно оценивать и сопоставлять свойства рецепторных материалов, в работе был сформирован оптимальный набор этих величин, достаточно полно характеризующих сорбционные процессы в гетерофазной системе «аналит — рецептор». В его состав включены:

- динамика развития отклика сенсора во времени при постоянных температуре и концентрации аналита в газовой фазе (кривые сорбционнодесорбционных циклов);
- зависимость отклика сенсора от концентрации аналита в газовой фазе при постоянной температуре (изотермы сорбции);
- 3) коэффициент распределения, рассчитываемый по данным отклика сенсора как отношение концентрации аналита в конденсированной фазе полимера к концентрации аналита в газообразной фазе, $\kappa_p = c_w/c_r$. При этом следует отметить, что если получаемая изотерма сорбции нелинейна, то и коэффици-

ент распределения есть величина непостоянная и зависит от концентрации аналита. Таким образом, чтобы охарактеризовать систему с нелинейной изотермой сорбции, в предельном случае необходимо построение зависимости коэффициента распределения от концентрации парообразного аналита. Однако, для предварительной оценки и сопоставления рецепторных материалов достаточно рассчитывать значения κ_p в нескольких концентрационных областях. В качестве таковых были выбраны:

- а) 0÷10 ppm (область следовых концентраций), как экологически важная область практического использования химических сенсоров;
- б) 100÷1000 ppm, как область наиболее часто характеризуемая в работах различных авторов;
- в) область концентраций порядка 10000 ppm, как практически важная область предвзрывных концентраций;
- 4) времена срабатывания и восстановления сенсора, вычисляемые на основании кривых сорбционно-десорбционных циклов;
- 5) удельная чувствительность, рассчитываемая как отношение отклика сенсора на концентрацию парообразного аналита, приведенное к единице массы покрытия, выраженной в Гц (Δ F): S_{yq} = (Δ f / Δ c_r) · 1/ Δ F.

Глава 3 (результаты и обсуждение) посвящена изложению и интерпретации полученных результатов. С целью оценки достоверности результатов пьезомассметрического метода одна из систем «СИЭЛ ДМ (см.список аббревиатур, табл.1) — *н*-октан» была параллельно изучена классическим гравиметрическим методом на весах Мак-Бена. Представленные на рис.1 кривые свидетельствуют о хорошем совпадении полученных результатов.

Эффективность связывания аналита рецепторным материалом определяется энергией возникающих между ними межмолекулярных взаимодействий. К таким взаимодействиям относят дисперсионные, индукционные, ориентационные, а также донорно-акцепторные взаимодействия, включая водородную связь. Критерий обратимости ограничивает совокупную энергетику этих взаимодействий на уровне 10÷15 ккал/моль.

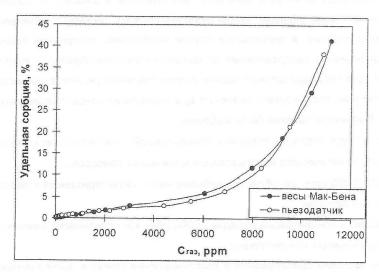


Рис.1. Изотермы сорбции в системе «*н*-октан – СИЭЛ ДМ», полученные методом пьезомассметрии и на весах Мак-Бена при 20°C.

Изменение химической природы боковых заместителей основной цепи полимеров позволяет посредством изменения вкладов различных типов межмолекулярных взаимодействий широко варьировать чувствительность и селективность полимерных рецепторных материалов.

Характерной иллюстрацией влияния химической природы боковых заместителей полимерной цепи на характеристики взаимодействия в системах «парообразный аналит — тонкопленочный рецептор» является изменение величин κ_p предельных и ароматических углеводородов в ряду СИЭЛ ДМ — СИЭЛ МФ-1 — СИЭЛ МФ-2 — СИЭЛ ДФ (таблица 2). В представленном ряду полимеров по мере увеличения содержания фенильных заместителей (и соответственно, — уменьшения содержания метильных групп) наблюдается закономерное возрастание значений коэффициентов распределения ароматических углеводородов и соответственно уменьшение величин κ_p предельных углеводородов.

Коэффициенты распределения органических аналитов в органополисилоксанах с различным содержанием метильных и фенильных заместителей в области $c_r = 0 \div 10$ ppm.

	Рецепторное покрытие					
Аналит	сиэл дм	СИЭЛ МФ-1	СИЭЛ МФ-2	СИЭЛ ДФ		
н-гексан	9705	6440	5270	4005		
н-октан	28410	22590	15120	7310		
н-декан	50225	35060	11020	6890		
<i>н</i> -тридекан	2855	1780	295	отклика нет		
циклогексан	25135	18395	11705	9445		
бензол	15200	28620	29475	49635		
толуол	43860	64335	67200	97340		
о-ксилол	46970	76950	117820	144485		
п-ксилол	- Anna	Manag	105520	127270		
о-дихлорбензол	33860	66590	45795	44060		

Другим примером может служить ряд полимеров ПДВ — ПДВС-30 — ПДВАН (таблица 3). При сравнении значений κ_p можно видеть, что предельные углеводороды лучше всего сорбируются ПДВ-полимером, не содержащим боковых заместителей. В этой системе взаимодействие «аналит — рецептор», очевидно, в основном осуществляется за счет дисперсионных сил. Ароматические углеводороды с сополимерами ПДВС-30 и ПДВАН взаимодействуют эффективнее, чем с ПДВ. При этом бензол и толуол лучше всего сорбируются ПДВАН, что можно объяснить способностью π -электронодонорных ароматических молекул к взаимодействию с электроноакцепторными группами —CN рецептора. Реализации подобных межмолекулярных взаимодействий следует ожидать и между электроноакцепторными молекулами о-дихлорбензола и фенильными электронодонорными заместителями ПДВС-30, — в отличие от сочетания «о-дихлорбензол — цианогруппа ПДВАН» с выраженными электроноакцепторными свойствами обоих «партнеров».

Таблица 3.

Коэффициенты распределения в области $c_r = 0 \div 10$ ppm.

	Рецепторное покрытие				
Аналит	ПДВ	ПДВС-30	ПДВАН		
н-гексан	10665	1760	3975		
н-октан	21870	9070	12215		
<i>н</i> -декан	35585	23930	21330		
бензол	4185	7810	33195		
толуол	11640	23010	46735		
о-дихлорбензол	65505	101750	49580		
дихлорметан	1035	1385	920		
трихлорметан	14985	34765	8180		
тетрахлорметан	25645	12815	12920		
диэтиловый эфир	230	300	495		
этилацетат	430	510	7535		
ацетон	205	235	845		
этанол	180	140	800		
вода	200	215	380		

Пары изученных полярных кислородсодержащих аналитов лучше всего сорбируются покрытием ПДВАН, что особенно ярко проявляется в случае этанола, ацетона и этилацетата. Повышение эффективности сорбции (увеличение величин кр) здесь, очевидно, связано с увеличением вклада дипольдипольных взаимодействий между полярными молекулами аналитов и цианогруппами полимера. В целом следует отметить невысокие значения коэффициентов распределения спиртов, кетонов, простых и сложных эфиров в изученных гидрофобных эластомерах, склонных к преимущественной сорбции паров предельных и ароматических углеводородов. Таким образом, химическая комплементарность (сродство) молекул и фрагментов аналита и рецептора является одним из важнейших критериев эффективности рецепторного материала.

Другим существенным фактором, определяющим поведение систем «аналит – полимерный рецептор», является агрегатно-фазовое состояние полимерного сорбента, регламентирующее процессы массопереноса аналита в объеме рецепторного материала. Чем выше подвижность сегментов (гибкость) полимерной цепи, тем благоприятнее условия для диффузии молекул аналита. Поскольку гибкость цепи уменьшается при переходе от вязкотекучего состояния полимера к высокоэластическому и далее — к стеклообразному, а массоперенос обычно осуществляется через аморфные участки полимера, условия массопереноса наиболее благоприятны в вязко-текучих и высокоэластических рецепторных материалах и наименее, — в кристаллических.

Так, например, чувствительность кристаллического ПВС мала к парам всех изученных органических аналитов. Даже в случае паров воды величина κ_p незначительна (κ_p =11), хотя именно вода является основным растворителем этого полимера. С достаточной степенью уверенности можно заключить, что в случае ПВС в рецепторном слое главным образом протекают процессы поверхностной (а не объемной) сорбции. Для эластомеров характерно протекание абсорбционных процессов, при этом величины κ_p колеблются в пределах $10^3 \div 10^7$. Стеклообразные полимеры занимают промежуточное положение. Заметную роль при этом начинает играть размер молекул аналита. Например, чувствительность стеклообразного ПММА по отношению к o-дихлорбензолу существенно меньше (κ_p =580), чем к дихлорметану (κ_p =3750), хотя $T_{\kappa и n e h u m}$ o-дихлорбензола намного выше (t80,5°C), чем дихлорметана (t9°C), а, следовательно, t9-дихлорбензол должен был бы сорбироваться гораздо лучше, чем низкокипящий дихлорметан.

Чтобы подробнее рассмотреть влияние фазового состояния полимера на эффективность сорбции был изучен ряд полимеров: ПДВ — ПДВС-30 — ПДВС-45 — ПС. По этому ряду увеличивается содержание в полимере объемных фенильных заместителей, что вызывает повышение их Т_{стеклования} (°С): -95, -50, -10, +93, соответственно. Из полученных данных (таблица 4) видно, что с появлением в полимерной цепи эластомера фенильных заместителей сорбция паров ароматических углеводородов закономерно увеличивается (ПДВ —

ПДВС-30). По мере увеличения содержания в макромолекулах стирольных звеньев (ПДВС-30 — ПДВС-45) эффективность сорбции молекул бензола несколько возрастает, толуола — практически не изменяется, а остальных изученных ароматических аналитов — уменьшается. При переходе от эластомера ПДВС-45 к стеклообразному ПС наблюдается резкое уменьшение величин кр для паров всех изученных ароматических углеводородов.

Таблица 4. Коэффициенты распределения в области $c_r = 0 \div 10$ ppm.

	Рецепторное покрытие					
Аналит	пдв	пдвс-30	ПДВС-45	ПС		
бензол	4185	7810	8195	3295		
толуол	11640	23010	22985	8315		
о-ксилол	43210	52390	34165	2465		
л-ксилол	39765	47390	28725	4820		
о-дихлорбензол	65505	101750	30315	1005		

На основании этого можно сделать вывод о том, что, несмотря на увеличение в рецепторном материале химически комплементарных молекулам аналита групп, сорбирующие свойства рецептора ухудшаются, это является следствием снижения его проницаемости в результате уменьшения подвижности сегментов цепи полимера при переходе от высокоэластического к стеклообразному состоянию.

Как отмечалось выше, эффективность сорбции аналита стеклообразным рецепторным материалом зависит от размера молекул аналита. На примере стеклообразного ПС был опробован способ структурного модифицирования рецепторного материала, позволяющий регулировать пористость рецепторного покрытия и, соответственно, эффективность протекающих сорбционных процессов. Способ основан на применении на стадии формирования покрытия специально подобранных растворителей и их смесей, вводимых в исходный раствор полимерного сорбента (или заменяющих стандартный растворитель). В зависимости от размера, формы и химической природы молекул

растворителя получаемое рецепторное покрытие может иметь различную плотность упаковки макромолекул. Для модификации свойств полистирольного покрытия в качестве моно-растворителей использовались дихлорметан, толуол, нитробензол, о-дихлорбензол, а в качестве добавки к основному растворителю дихлорметану — 1 и 5 % μ -октана.

Сопоставление приведенных в таблице 5 величин κ_p показывает закономерный рост значений κ_p для большинства аналитов по мере увеличения размеров молекул использованного при формировании покрытия монорастворителя (дихлорметан, толуол, нитробензол, *о*-дихлорбензол). Например, κ_p тетрахлорметана в полистирольном покрытии, полученном из одихлорбензола в 100 раз (!) больше, чем в том же материале, полученном из дихлорметана. При этом можно отметить, что варьирование растворителей не оказывает влияния на эффективность сорбции полистиролом небольших по

Таблица 5. Коэффициенты распределения аналитов для полистирольных покрытий $(c_r = 0{\div}10 \text{ ppm}).$

	Растворитель						
Аналит	ди- хлорме- тан	смесь дихлор- метана с 1% <i>н</i> - октана	смесь дихлор- метана с 5% <i>н</i> - октана	толуол	нитро- бензол	о-дихлор- бензол	
н-октан	205	580	6030		-	_	
бензол	11645	13815	50840	21955	44370	73850	
толуол	15200	16225	56840	23725	47725	85325	
о-дихлор- бензол	5730	5740	16355	5650	14120	22400	
о-ксилол	5715	6045	22720	10910	20190	13510	
п-ксилол	9645	9720	54630	25155	28945	47670	
дихлорметан	26415	28250	29790	26455	28480	28615	
трихлорметан	13180	23280	66075	27145	38700	60610	
тетрахлор- метан	145	245	9385	2015	7855	15330	

размеру молекул дихлорметана (величины κ_p для полистирольных пленок из всех изученных растворителей достаточно близки).

В полимерных сорбентах, находящихся в высокоэластическом состоянии, возможны как поверхностная, так и объемная сорбция. Метод пьезомассметрии, благодаря своей специфике в виде соразмеримых величин объема и площади рецепторного покрытия, позволяет почувствовать и разграничить вклады ад- и абсорбции. На примере ПДВАН в работе была предпринята попытка количественной оценки вкладов поверхностной и объемной сорбции. Для этого экспериментально была определена зависимость сорбируемой рецепторным слоем массы аналита от толщины этого слоя (рис.2).

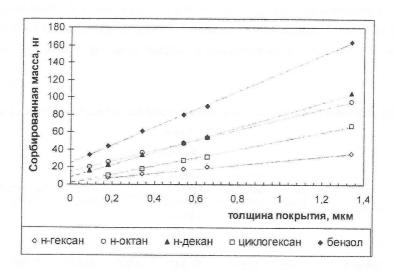


Рис.2. Поверхностная и объемная сорбция паров органических аналитов концентрацией 10 ppm покрытием ПДВАН при 20°C.

Из рис.2 видно, что полученные экспериментальные точки хорошо пожатся на прямые линии, экстраполяция которых к гипотетической нулевой толщине покрытия дает ненулевое значение сорбируемой массы, которая, следовательно, относится к количеству аналита, поглощаемого исключительно поверхностью. Легко видеть, что при малых толщинах вклады поверхностной и объемной сорбции соразмеримы, а при увеличении толщины преобладает вклад объемной сорбции. В частности, в случае бензола концентрацией 10 ppm при уменьшении толщины от 1,34 мкм до 0,10 мкм отношение масс ади абсорбированного аналита увеличивается от 0,2 до 2,9. Следует отметить, что при этом концентрации молекул аналита на поверхности и в объеме рецепторного покрытия не изменяются. С изменением концентрации аналита в газовой фазе соотношение вкладов поверхностной и объемной сорбции будет изменяться.

Сложный характер большинства полученных изотерм сорбции, некоторые из которых приведены на рис.3,4, а также наблюдаемая в ряде случаев тонкая, ступенчатая структура, по всей видимости, могут быть объяснены суперпозицией гипотетических изотерм поверхностной и объемной сорбции в каждой конкретной паре «аналит — рецептор».

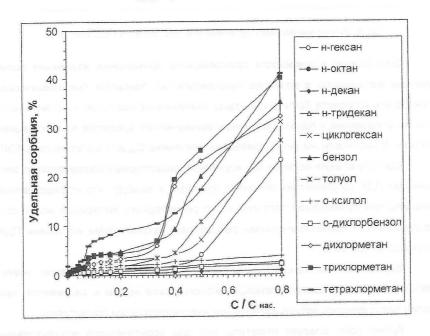


Рис.3. Изотермы сорбции паров органических аналитов на СИЭЛ МФ-1 при 20°С.

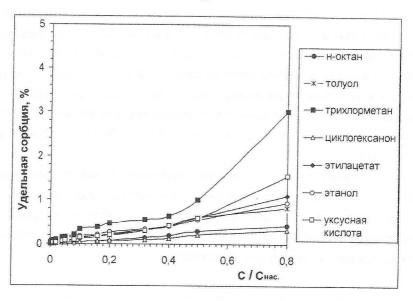


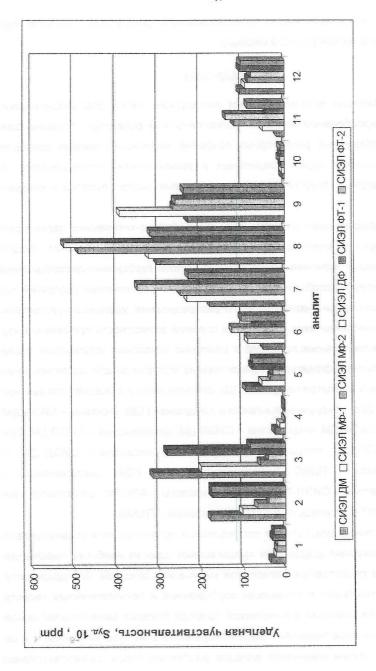
Рис.4. Изотермы сорбции органических аналитов на ПВС при 30°C.

Для оценки возможности практического применения изученных полимерных материалов в качестве чувствительных покрытий пьезохимических сенсорных устройств были рассчитаны значения их удельной чувствительности по отношению к парам различных органических аналитов концентрацией 10 ppm. В частности, на рис.5 приведены величины \$уд для материалов СИЭЛ.

Сопоставление величин $\mathbf{S}_{yд}$ изученных рецепторных материалов со значениями ПДК органических аналитов приводит к выводу, что исследованные аналиты при применении того или иного рецепторного материала могут контролироваться пьезохимическими сенсорными устройствами на уровне ПДК промышленной зоны.

Взрывоопасные концентрации органических паров, как правило, значительно превышают соответствующие экологические нормы и, разумеется, тем более могут фиксироваться изученными чувствительными покрытиями.

Кроме того, следует отметить, что для практического использования данных материалов весьма важно, что исследованные покрытия гидрофобны (о чем свидетельствуют низкие значения κ_p для паров воды) и обладают дос-



4- н-тридекан, 5- циклогексан, 6- бензол, 7- толуол, 8- о-ксилол, 9- о-дихлорбензол, 10- дихлорметан, 11- трихлорметан, Рис.5. Удельная чувствительность органополисилоксанов к различным аналитам: 1— *н*-гексан, 2— *н*-октан, 3— *н*-декан, 12- тетрахлорметан.

таточными временами жизни (полисилоксаны и фосфазены – больше года, карбоцепные полимеры – 2-3 месяца).

выводы

- 1. Методом пьезомассметрии исследовано около 300 аналитических систем «парообразный аналит тонкопленочный рецептор». Создана база данных полимерных рецепторных покрытий химических газовых сенсоров, чувствительных к парам предельных и ароматических углеводородов, их хлорпроизводных, спиртов, кетонов, карбоновых кислот, простых и сложных эфиров.
- 2. Сформирован оптимальный набор физико-химических параметров, характеризующих взаимодействия в гетерофазных системах «аналит рецептор», в который включены: кинетические кривые сорбционно-десорбционных циклов, изотермы сорбции, времена достижения равновесных состояний при сорбции и десорбции, коэффициенты распределения, удельные чувствительности. На основании этих параметров оценена возможность применения изученных чувствительных покрытий в реальных сенсорных устройствах и отобраны наиболее эффективные рецепторные материалы для детектирования парообразных аналитов на уровне ПДК рабочей зоны и довзрывоопасных концентраций. Для обнаружения н-гексана предложен ПДВ; н-октана СИЭЛ ДМ; н-декана СИЭЛ ДМ; н-тридекана СИЭЛ ДМ; циклогексана СИЭЛ ДМ; бензола СИЭЛ ДФ; толуола СИЭЛ ДФ; о- и л-ксилола СИЭЛ ДФ; о-дихлорбензола ПДВС-30; тетрахлорметана ПДВ; циклогексанона ПТФЭФ; ацетона СИЭЛ ФТ-2; уксусной кислоты АЭЦТФ; диэтилового эфира СИЭЛ ФТ-2; этилацетата ПТФЭФ; этанола ПММА.
- 3. Согласно результатам исследований органические и элементорганические полимерные соединения представляют один из наиболее перспективных классов рецепторных материалов химических сенсоров, благодаря оптимальному сочетанию в полимерах сорбционных и технологических свойств. Показано, что различия в химической природе боковых заместителей основной цепи полимера позволяют широко варьировать их чувствительность и селективность путем изменения вкладов различных типов межмолекулярных

взаимодействий — дисперсионных, ориентационных, индукционных, а также слабых донорно-акцепторных, включая водородную связь. Установлено, что для высокоэластических и вязко-текучих полимеров характерно, а для стеклообразных и кристаллических возможно протекание сорбционных процессов во всем объеме рецепторного покрытия.

- 4. Разработаны оригинальные приемы структурного модифицирования рецепторных материалов для получения тонкопленочных покрытий с регулируемой пористостью (рыхлостью упаковки макромолекул), позволяющие многократно повышать эффективность сорбционных процессов в системах «аналит рецептор». В частности, коэффициент распределения тетрахлорметана в полистирольном покрытии, полученном из о-дихлорбензола в 100 раз больше, чем в том же материале, полученном из дихлорметана.
- 5. На примере ПДВАН методом сорбционной пьезомассметрии при варьировании толщины покрытий от 0,10 мкм до 1,34 мкм установлено изменение относительных вкладов поверхностной и объемной сорбции, показана возможность их разграничения. Так для паров бензола концентрацией 10 ppm соотношение вкладов поверхностной и объемной сорбции в указанном интервале толщин изменяется от 2,9 до 0,2. При этом концентрации аналита на поверхности и в объеме рецепторного покрытия не изменяются и составляют 0,56 нмоль/см² и 24,3 мкмоль/см³.
- 6. Установлено, что для большинства систем «аналит рецептор» наблюдается сложный характер изотерм сорбции. В отдельных случаях обнаруживается тонкая структура изотерм, обусловленная различными вкладами поверхностной и объемной сорбции.
- 7. По отдельным рядам рецепторных материалов: СИЭЛ ДМ СИЭЛ МФ-1 СИЭЛ МФ-2 СИЭЛ ДФ; СИЭЛ ДМ СИЭЛ ФТ-1 СИЭЛ ФТ-2; ПДВ ПДВС-30 ПДВАН; АХЦТФ АЭЦТФ, для различных классов аналитов найдены корреляции «состав свойство» и предложена их интерпретация с учетом вкладов различных механизмов межмолекулярных взаимодействий. Например, увеличение основности аминных групп при переходе от АХЦТФ к АЭЦТФ приводит к увеличению коэффициента распределения паров уксусной кислоты с 16×10^5 до 18×10^7 .

Основное содержание диссертации представлено в работах

- 1. Павлюкович Н.Г., Мурашов Д.А., Дорожкина Г.Н., Розанов И.А. /Физико-химические характеристики взаимодействия паров органических жид-костей с дивинилстирольным и изопреновым полимерными покрытиями пье-зосорбционных химических сенсоров //Журнал аналитической химии. 2000. Т.55. № 5. С.521-525.
- 2. Павлюкович Н.Г., Соколюк Е.В., Алексеева Е.И., Мурашов Д.А., Розанов И.А. /Органополисилоксаны как рецепторные материалы пьезодатчиков на пары органических веществ //Датчики и системы. 2000. №5. С.17-19.
- 3. Павлюкович Н.Г., Соколюк Е.В., Алексеева Е.И., Мурашов Д.А., Розанов И.А. //Пьезомассметрическое исследование слабосшитых органополисилоксанов в качестве концентраторов органических паров //Химическая промышленность. 2000. №6. С.35-40.
- 4. Павлюкович Н.Г., Мурашов Д.А., Розанов И.А., Кузнецов Н.Т. /Эффект растворителя в технологии рецепторных материалов химических сенсоров //Доклады Академии наук. 2001. Т.376. №4. С.494-496.
- 5. Павлюкович Н.Г., Соколюк Е.В., Алексеева Е.И., Мурашов Д.А., Розанов И.А. /Слабосшитые органополисилоксаны как концентраторы паров углеводородов //Тезисы докладов XLII научного съезда ПХО СИТХП, 6-10 сентября 1999г. Жешув, Польша. С.10.
- 6. Павлюкович Н.Г., Мурашов Д.А., Розанов И.А. /Пьезомасс-метрический анализ и контроль в химии и нефтехимии //Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химический анализ веществ и материалов». 16-21 апреля 2000г. Москва. С.208.
- 7. Павлюкович Н.Г., Мурашов Д.А., Розанов И.А. /Селективность полимерных рецепторных материалов пьезохимических сенсоров. Эффект растворителя //Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «СЕНСОР 2000. Сенсоры и микросистемы». 21-23 июня 2000г. Санкт-Петербург. С.225.
- 8.Павлюкович Н.Г., Соколюк Е.В., Алексеева Е.И., Мурашов Д.А., Розанов И.А. /Влияние природы боковых заместителей в органополисилоксанах на избирательность сорбции //Тезисы докладов Всероссийской конференции с

международным участием «СЕНСОР 2000. Сенсоры и микросистемы». 21-23 июня 2000г. Санкт-Петербург. С.226.

Tabey

Отпечатано на ризографе в ОНТИ ГЕОХИ РАН Заказ № 281 Тираж 100 экз.