

УДК 543.38

**ПРИМЕНЕНИЕ ВОСЬМИСЕНСОРНОГО «ЭЛЕКТРОННОГО НОСА»
ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ КЕРОСИНОМ И АЦЕТОНОМ****¹Кочетова Ж.Ю., ²Кучменко Т.А., ²Карлов П.А., ¹Тимошинов О.В.**¹*ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
Воронеж, e-mail: zk_vva@mail.ru;*²*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж*

В статье оценена принципиальная возможность применения массива из восьми сенсоров, работающих по принципу системы «Электронный нос», для определения распространенных легколетучих органических загрязнителей воды – керосина и ацетона. Для проведения эксперимента применяли сенсоры, модифицированные тонкими пленками сорбентов с различной полярностью и перекрестной чувствительностью к определяемым соединениям. Получены качественные характеристики сорбции индивидуальных компонентов (водопроводной и дистиллированной воды, ацетона и керосина) в виде «лепестковых» диаграмм различной геометрии. Количественная характеристика сорбции паров изученных соединений в представленной системе сенсоров – площадь «лепестковой» диаграммы. Установлено, что при сорбции смесей паров ацетона и керосина с водой преобладающее влияние на суммарный аналитический сигнал массива сенсоров оказывают пары воды, что делает определение ацетона и керосина без их предварительного концентрирования и экранирования паров воды невозможным. Предложен способ концентрирования ацетона и керосина с частичным экранированием паров воды на пластине из пенополиуретана, модифицированной неполярным сорбентом (пчелиным воском). Такой подход позволил сократить вклад паров воды в сорбцию изученных смесей более чем в 2,5 раза. Построены изотермы сорбции смесей паров «ацетон – вода» и «керосин – вода». Объяснено явление уменьшения суммарного аналитического сигнала матрицы сенсоров при увеличении концентрации ацетона в воде, что делает его определение в данных условиях невозможным. Аналитический сигнал сорбции смеси паров нефтепродуктов с водой, напротив, увеличивается при повышении уровня загрязнения воды. При концентрации керосина в воде, соответствующей 7 ПДК, вклад легких углеводородов в суммарную сорбцию с водой повышается и становится отличным от сорбции паров чистой воды. Рекомендуется систему «Электронный нос» использовать для экспресс-определения высоких концентраций нефтепродуктов в воде в условиях развития чрезвычайных ситуаций (разливы, утечки).

Ключевые слова: «электронный нос», сенсор, сорбция, пьезокварцевый резонатор, ацетон, керосин, вода**APPLICATION OF «ELECTRONIC NOSE» FROM THE EIGHT SENSORS
TO ASSESS WATER CONTAMINATION IN KEROSENE AND ACETONE****¹Kochetova Zh. Yu., ²Kuchmenko T. A., ²Karlov P. A., ¹Timoshinov O. V.**¹*Military educational and scientific center air force «N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin Air Force
Academy», Voronezh, e-mail: zk_vva@mail.ru;*²*Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh*

In this paper estimated the principal possibility of using the massive of eight sensors that work on the principle of the system «Electronic nose». It's all made for determining the volatile organic contaminants of water- kerosene and acetone. The modified sensors by the thin pellicles of sorbents with different polarity and crossed sensibility for certain compounds were used in the experiment. The qualitative characteristics of sorption individual compounds (tap water and distillate water, acetone and kerosene) in the view of spider plots different geometry were obtained in this experiment. The qualitative characteristic of vapor sorption of the studied compounds in the system of sensors is the square of spider plot. We are established that the prevailing impact on the total analytical signal of the massive of sensors is exerted by water vapor during the sorption mixture of acetone and kerosene vapors with water. The determination of kerosene and acetone without the preconcentration and screening of water vapor is impossible. We are announce the method of concentration of acetone and kerosene with particular screening of water vapors on the plate that made of polyurethane foam that modified by apolar sorbent (bees-wax). This method allows us to prune down the contribution of water vapors in sorption of studied compounds by more than 2.5 times. The isotherms of sorption of mixture vapors «acetone-water» and «kerosene-water» were made in the experiment. The phenomenon of decreasing the total analytic signal of sensor matrix with increasing the acetone concentration in water was explained in the experiment. The determination of analytic signal in these conditions is impossible. The analytic signal of sorption of the mixture the petroleum vapor with water increases with increasing the level of water pollution. The contribution of light hydrocarbons in the total sorption with water rises and becomes differ from the sorption of clear water vapor in the conditions of concentration the kerosene in water to 7 MPC. We are recommended the using of the «Electronic nose» system for express-determining the high concentrations of oil products in water under the emergency conditions (spills, leaks).

Keywords: «electronic nose», sensor, sorption, piezoquartz resonator, acetone, kerosene, water

Большинство водоемов на территории России по многим показателям не соответствуют нормативным требованиям к качеству воды, применяемой для питьевого во-

доснабжения и рыбного хозяйства. Главной причиной загрязнения поверхностных вод является сброс промышленных и коммунальных сточных вод с широким перечьем

загрязняющих веществ различных классов опасности. Значительный вклад в загрязнение акваторий вносят предприятия пищевой, текстильной, деревообрабатывающей, химической и нефтехимической промышленности. Основная часть загрязнителей, пополняющих списки веществ обязательного нормирования, – органические соединения, большинство из них имеет искусственное происхождение.

Для определения в воде органических соединений применяют широкий спектр физических и физико-химических методов (спектральные, хроматографические, электрохимические) [1]. Растет интерес к тест-диагностике качества воды с применением миниатюрных сенсоров, характеризующихся экономичностью, надежностью и позволяющих без сложных стадий пробоподготовки устанавливать уровень содержания загрязнителей в воде в течение короткого времени. К ним относятся сенсоры, действие которых основано на уменьшении собственной частоты колебаний пьезокварцевой пластины при приращении на ее поверхности массы вещества. Тензочувствительной областью сенсоров являются напыленные на пластину с двух сторон электроды из алюминия, серебра или золота. Селективность и чувствительность к определяемым компонентам пьезосенсоров обеспечивают модификаторы электродов – тонкие пленки сорбентов, нанесенных на электроды кварцевой пластины различными методами [2].

Новым и перспективным направлением в аналитической химии является разработка и применение мультисенсорных газоанализаторов, получивших название «электронный нос». Под термином «электронный нос» понимаются системы для экспресс-оценки качества запахов, главным образом для внелабораторных исследований [3, 4]. Основу таких устройств составляет массив сенсоров, каждый из которых характеризуется «перекрестной» чувствительностью к широкому набору или целому классу аналитов. Массивы из перекрестно чувствительных сенсоров дают более низкие погрешности при определении нескольких аналитов по сравнению с массивами, включающими только высокоселективные сенсоры. Основные задачи, решаемые «электронным носом», – идентификация запаха образца и по возможности установление концентрации пахучего вещества, что связано с обработкой данных и идентификацией многомерной картины сенсорных сигналов. Обучение си-

стемы производится с помощью калиброванных проб воздуха известного состава, типичного для объекта контроля, в результате чего можно либо устанавливать факт резкого изменения состава воздуха, либо определять отдельные соединения. Изменив модельные газовые смеси, можно настроить прибор на другую задачу или другой набор компонентов воздуха [2].

Для оценки возможности и границ применения сенсоров для определения летучих органических соединений в воде выбраны распространенные загрязнители, различные по растворимости и полярности, – нефтепродукты (НП) и ацетон. НП попадают в акватории не только при работе нефтеперерабатывающих предприятий в штатном режиме, в большем количестве – при возникновении чрезвычайных ситуаций (разливы, утечки). Их относят к 4 классу опасности, предельно допустимая концентрация в природной воде (ПДК) составляет 0,05 мг/дм³. Ацетон относится к веществам 3 класса опасности (ПДК = 0,05 мг/дм³), он является загрязнителем воды антропогенного и природного происхождения [5]. Сложность определения НП в воде обусловлена непостоянством их химического состава, сильно зависящего от условий окружающей среды (температуры, наличия в воде центров коагуляции и др.) [1]. При попадании НП в воду они образуют тонкую пленку на ее поверхности, при этом через 72 ч от разлива испаряются ~70% легких углеводородов [1]. Тяжелые углеводороды коагулируются и оседают на дно водоемов, где подвергаются микробиологическому разложению. Ацетон, напротив, неограниченно смешивается с водой; при концентрации 20 мг/дм³ через 7 суток он полностью испаряется [5].

Сорбцию паров НП (на примере керосина марки ТС-1) и ацетона, испаряющихся с поверхности воды, изучали в восьмисенсорной ячейке детектирования, выполненной в ООО «Сенсорика – новые технологии» на базе Воронежского государственного университета инженерных технологий (рис. 1).

Предварительно методом статического испарения капли модифицировали электроды пьезокварцевых резонаторов (ПКР) с собственной частотой колебаний $F_0 = 10$ МГц растворами сорбентов, отличающихся друг от друга по полярности и чувствительности к определяемым компонентам. Исключение составляют многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), которые наносили на электроды ПКР методом ультразвукового суспендирования (таблица).

Характеристика пленок-модификаторов электродов ПКР [6, 7]

ПКР	Модификатор	Растворитель	Характеристика
1	МУНТ	Хлороформ	Универсальный сорбент
2	Пчелиный клей (ПЧК)	Этанол	Слабополярная фаза
3	Динонилфталат (ДНФ)	Толуол	Умеренно полярное вещество
4	Полиэтиленгликоль 2000 (ПЭГ-2000)	Ацетон	Полярный сорбент
5	Полифениловый эфир (ПФЭ)	Ацетон	Полярный сорбент
6	Триоктилфосфин оксид (ТОФО)	Толуол	Эффективный экстрагент полярных соединений
7	Тритон X 100 (ТХ-100)	Ацетон	Полярный сорбент
8	Полиэтиленгликоль себацинат (ПЭГСб)	Ацетон	Среднеполярный сорбент

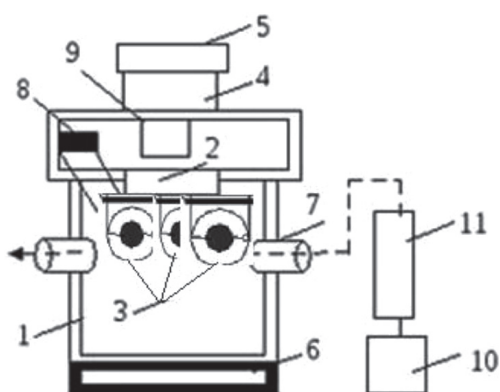


Рис. 1. Схема системы «Электронный нос» на основе сенсоров: 1 – ячейка детектирования; 2 – держатели сенсоров; 3 – сенсоры; 4 – схема возбуждения колебаний сенсоров; 5 – блок питания; 6 – дисплей; 7 – патрубки для ввода-вывода пробы и регенерации ячейки детектирования; 8 – элемент Пельтье; 9 – электронный термометр; 10 – насос; 11 – осушитель (силикагель)

Модифицированные ПКР (сенсоры) с перекрестной чувствительностью к исследуемым соединениям закрепляли в держателях ячейки детектирования и фиксировали с помощью специальной компьютерной программы базовую частоту колебания каждого сенсора F_0^i , Гц [4, 8]. Стандартные пробы соединений и их смесей с водой в интервале концентраций от 1 до 100 ПДК готовили в генераторе с мешалкой: добавляли заданные объемы воды, НП (или ацетона), закрывали генератор герметично крышкой, при температуре $t = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ выдерживали до насыщения газовой фазы в течение 20–25 мин. Диффузионное время релаксации газов рассчитывали по уравнению Фика [9]. Для установления влияния состава воды на процессы испарения и сорбции соединений были изучены пробы водопроводной и дистиллированной воды. Из генератора через самоуплотняющуюся крышку отбирали шприцем 2 см^3

равновесной газовой фазы и инжестировали в ячейку детектирования. В результате взаимодействия паров соединений с покрытиями электродов ПКР, частота колебаний каждого сенсора за 2 мин уменьшается по сравнению с базовой частотой F_0^i , на величину ΔF^i , Гц. Проводили 8–10 параллельных измерений, рассчитывали величину относительного стандартного отклонения (s).

Для визуализации суммарного аналитического сигнала сорбции паров, полученного от массива из восьми сенсоров, строили «лепестковые» диаграммы, по осям которых отложены ΔF^{1-8} . Качественной и количественной характеристикой метода являются форма и площадь диаграмм соответственно (рис. 2): геометрия «лепестков» при прочих равных условиях индивидуальна для каждого сорбируемого соединения или смеси соединений; площадь диаграммы (S , Гц²) функционально зависит от концентрации определяемого вещества или соотношения концентраций компонентов в смеси веществ.

Геометрия «лепестковых» диаграмм сорбции паров смесей «вода – керосин» и «вода – ацетон» в интервале концентраций 1–20 ПДК незначительно отличается от геометрии диаграммы сорбции чистой воды. Для снижения влияния паров воды на сорбцию загрязнителей проводили предконцентрирование аналитов на пористую пленку пенополиуретана [10]. Многообразие функциональных групп в полимерной цепи пенополиуретанов создает возможности для возникновения межмолекулярных связей различной энергии и химической природы (ван-дер-ваальсовых, водородных и др.) и оказывает влияние на комплекс физико-химических свойств этих полимеров. Пенополиуретан с толщиной 0,5 см и диаметром, равным диаметру ячейки детектирования (8 см), помещали в генератор проб; после насыщения его парами аналитов переносили в ячейку детектирования и фиксировали ΔF^i через 2 мин от начала сорбции.

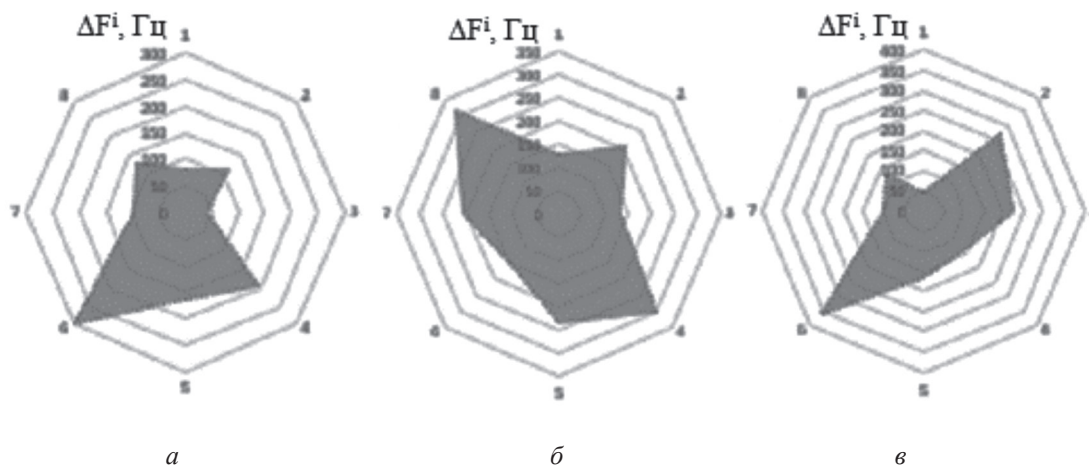


Рис. 2. «Лепестковые» диаграммы сорбции насыщенных паров природной воды (а), керосина (б), ацетона (в) в матрице разнородных сенсоров (1–8)

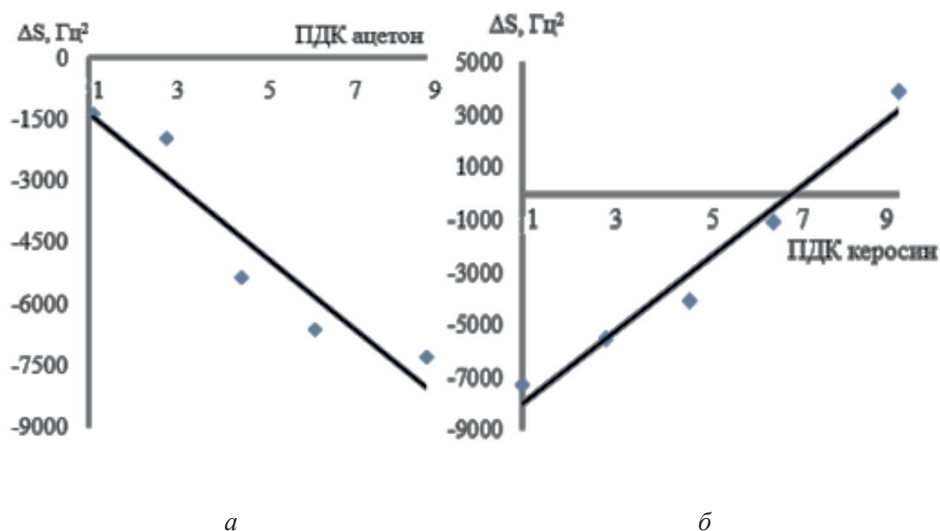


Рис. 3. Изотермы сорбции паров ацетона (а) и керосина (б) с парами водопроводной воды в интервале концентраций 1–9 ПДК ($t = 25 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$)

С увеличением времени выдерживания пенополиуретановой пластины в генераторе проб (τ , мин) происходит значительное повышение сигналов сенсоров. Для водопроводной (1) и дистиллированной (2) воды наблюдаются линейные корреляции увеличения площади «лепестковых» диаграмм сорбции их паров с высокими коэффициентами корреляции ($> 95 \%$), но разными тангенсами угла наклона:

$$S = 6367,6 \cdot \tau - 1882,1 \quad (1)$$

и

$$S = 14040 \cdot \tau + 8936,2. \quad (2)$$

Площадь диаграмм (а следовательно, и чувствительность матрицы сенсоров) для дистиллированной воды больше, чем для водопроводной в 2,2 раза, что согласуется с законом Рауля о давлении насыщенных паров над чистыми растворителями и их растворами.

Для экранирования полярных групп пенополиуретана поверхность пластины модифицировали неполярным сорбентом – раствором пчелиного воска в хлороформе; высушивали в сушильном шкафу при температуре $30 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$, охлаждали до $25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ и помещали в генератор газовых смесей для насыще-

ния парами аналитов. Такой подход позволил уменьшить площади «лепестковых» диаграмм сорбции паров воды: дистиллированной – в 5,5 раз; водопроводной – в 3,6 раза.

При изучении сорбции смесей паров «вода – керосин» и «вода – ацетон» после предварительного концентрирования на модифицированной воском полиуретановой пластине установлены различные зависимости. С увеличением содержания ацетона в воде (водопроводной и дистиллированной) наблюдается уменьшение площади «лепестковых» диаграмм, что объясняется неограниченной растворимостью ацетона в воде с образованием межмолекулярных связей и, следовательно, уменьшением давления насыщенных паров над водно-ацетоновым раствором. Построены изотермы сорбции смесей паров «ацетон – вода» в интервале концентраций ацетона в воде 1–9 ПДК ($s_r \leq 0,06$). Аналитическим сигналом является разность площадей сорбции паров чистой водопроводной воды и паров воды с ацетоном (ΔS , Гц²) (рис. 3, а).

При низких концентрациях керосина в воде (до 7 ПДК) площадь «лепестковой» диаграммы сорбции паров чистой водопроводной воды больше, чем площадь диаграммы сорбции воды с керосином (рис. 3, б), так как образующаяся тонкая пленка НП «экранирует» испарение и диффузию молекул воды к поверхности модифицированной пенополиуретановой пластины. При повышении концентрации керосина в смеси с водой возрастает составляющая сорбции легких углеводородов керосина, что приводит к увеличению суммарного аналитического сигнала матрицы ПКР.

Таким образом, с применением представленного массива из восьми разнородных сенсоров возможно определение концентрации керосина в воде на уровне > 7 ПДК и только после его предварительного концентрирования на пенополиуретановой пластине, модифицированной для экранирования паров воды неполярным сорбентом (например, пчелиным воском). Из-за того, что при температурах выше 7 °С давление насыщенных паров воды превышает давление насыщенных паров керосина и мешающий вклад воды в сорбцию смеси является преобладающим, в изученных условиях определение меньших концентраций НП в воде с применением сенсоров невозможно. Для решения проблемы необходимо использовать более сложную систему «Электронный нос», состоящую из большого числа сенсоров, что значительно усложнит эксплуатацию самого

прибора, повысит его стоимость и надежность работы.

Данный подход определения нефтепродуктов в воде может быть использован в условиях развития чрезвычайных ситуаций (разливы, утечки, осаждение облака при сбросе топлива самолетами, при испытании ракетносителей и др.), когда концентрация нефтяных углеводородов достигает нескольких десятков ПДК и требуется незамедлительное принятие решения. Миниатюрность и мобильность «электронного носа» на основе восьми сенсоров позволяет использовать его в полевых условиях при этом время анализа (включая концентрирование НП на пенополиуретановой пластине, помещение пробы в ячейку детектирования, проведение измерения и определение уровня загрязнения воды по предварительно построенным изотермам) не превышает 30 мин; относительная погрешность определений $s_r \leq 0,03$.

Список литературы

1. Другов Ю.С. Мониторинг органических загрязнителей природной среды. 500 методик / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 893 с.
2. Pejic B., Eadington P., Ross A. Environmental Monitoring of Hydrocarbons: A Chemical Sensor Perspective // Environmental science & technology. – 2007. – vol. 41, № 18. – P. 6333–6343.
3. Казьмина И.Г. Химические сенсоры в системе экологического мониторинга / И.Г. Казьмина, Л.Т. Рязанцева, В.И. Федянин // Вестник ВГТУ. – 2011. – Т. 7, № 2. – С. 144–146.
4. Дроздова Е.В. Определение органических легколетучих токсикантов массивом пьезосенсоров для оценки безопасности полимерных материалов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Воронеж, 2016. – 18 с.
5. Майорова Л.П. Совершенствование методик определения ацетона и метанола в пробах природных и сточных вод / Л.П. Майорова, Л.А. Соболевская // Ученые заметки ТОГУ. – 2015. – Т. 7, № 1. – С. 57–63.
6. Star A., Bradley K., Gabriel J.-Ch. P., Gruner G. Carbon nanotube nanoelectronic devices for chemical detection in liquid hydrocarbons // Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. – 2004. – № 49(2). – P. 887–888.
7. Шуба А.А. Оценка состояния биопроб по результатам детектирования массивом пьезосенсоров легколетучих аминов различного строения и алифатических кислот: дис. ... канд. хим. наук. – Воронеж, 2013. – 235 с.
8. Кучменко Т.А. Пример решения идентификационных задач в методе пьезокварцевого микровзвешивания смесей некоторых органических соединений / Т.А. Кучменко, А.А. Шуба, Н.В. Бельских // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 2. – С. 151–161.
9. Ландау Л.Д. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 2005. – 616 с.
10. Дмитриенко С.Г. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе / С.Г. Дмитриенко, В.В. Апяри. – М.: КРАСАНД, 2010. – 264 с.

References

1. Drugov Ju.S. Monitoring organicheskikh zagryaznitatelej prirodnoj sredy. 500 metodik / Ju.S. Drugov, A.A. Rodin. M.: BINOM. Laboratorija znanij, 2013. 893 p.

2. Pejčić B., Eadington P., Ross A. Environmental Monitoring of Hydrocarbons: A Chemical Sensor Perspective // *Environmental science & technology*. 2007. vol. 41, no. 18. pp. 6333–6343.
3. Kazmina I.G. Himicheskie sensory v sisteme jekologicheskogo monitoringa / I.G. Kazmina, L.T. Rjazanceva, V.I. Fedjanin // *Vestnik VGTU*. 2011. T. 7, no. 2. pp. 144–146.
4. Drozdova E.V. Opredelenie organicheskikh legkoletuchih toksikantov massivom pezosensirovanii dlja ocenki bezopasnosti polimernykh materialov: avtoref. dis. ... kand. him. nauk. Voronezh, 2016. 18 p.
5. Majorova L.P. Sovershenstvovanie metodik opredelenija acetona i metanola v probah prirodnykh i stochnykh vod / L.P. Majorova, L.A. Sobolevskaja // *Uchenye zametki TOGU*. 2015. T. 7, no. 1. pp. 57–63.
6. Star A., Bradley K., Gabriel J.-Ch. P., Gruner G. Carbon nanotube nanoelectronic devices for chemical detection in liquid hydrocarbons // *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2004. no. 49(2) pp. 887–888.
7. Shuba A.A. Ocenka sostojanija bioprob po rezultatam detektirovanija massivom pezosensirovanii legkoletuchih aminov razlichnogo stroenija i alifaticheskikh kislot: dis. ... kand. him. nauk. Voronezh, 2013. 235 p.
8. Kuchmenko T.A. Primer reshenija identifikacionnykh zadach v metode pezoakusticheskogo mikrosvyazivaniya smesej nekotorykh organicheskikh soedinenij / T.A. Kuchmenko, A.A. Shuba, N.V. Belskikh // *Analitika i kontrol*. 2012. T. 16, no. 2. pp. 151–161.
9. Landau L.D. Statisticheskaja fizika / L.D. Landau, E.M. Lifshic. M.: Fizmatlit, 2005. 616 p.
10. Dmitrienko S.G. Penopoliuretany: sorbcionnye svoystva i primenenie v himicheskom analize / S.G. Dmitrienko, V.V. Apjari. M.: KRASAND, 2010. 264 p.