

Исследование газовой чувствительности композитов на основе полисилоксанов с углеродным наполнителем

СКУТИН ЕВГЕНИЙ ДМИТРИЕВИЧ

Омский государственный технический университет (Омск), Россия
e-mail: skutin@omgtu.ru

БУДАНОВА ЕЛЕНА МИХАЙЛОВНА

Сибирская автомобильно-дорожная академия (Омск), Россия
e-mail: skutined2013@yandex.ru

ВАСИЛЬЕВ СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

Омский государственный технический университет (Омск), Россия
e-mail: skutin@omgtu.ru

КАТКОВ АНТОН АЛЕКСАНДРОВИЧ

Омский государственный технический университет (Омск), Россия
e-mail: skutin@omgtu.ru

КОЛЯНИЧЕВ НИКОЛАЙ СЕРГЕЕВИЧ

Омский государственный технический университет (Омск), Россия
e-mail: skutin@omgtu.ru

УДК 620.1.08: 537.311.33

Исследование газовой чувствительности композитов на основе полисилоксанов с углеродным наполнителем

Е.Д. Скутин¹, Е.М. Буданова², С.С. Васильев¹, А.А. Катков¹, Н.С. Коляничев¹

¹Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

²Омская государственная автомобильно-дорожная академия, г. Омск, Россия

Для оснащения мобильных станций контроля качества атмосферного воздуха наиболее предпочтительны недорогие и портативные системы, особый интерес среди которых представляют мультисенсорные газоанализаторы типа «электронный нос». Основу таких газоаналитических систем составляет массив различающихся сенсоров с перекрестной чувствительностью. Результирующая картина откликов всего сенсорного массива может быть использована для идентификации анализируемой смеси или получения информации об ее составе.

С учетом требований портативности, мобильности и невысокой цены таких систем для них предпочтительны в первую очередь простые сенсоры, например хеморезисторы на основе полимерных композитов и оксидов металлов. Газочувствительные материалы композитных сенсоров получают смешиванием органических полимеров и проводящего наноразмерного углеродного наполнителя [1]. Формирование аналитического сигнала таких сенсоров при их экспонировании в парах анализируемых веществ (аналитов) происходит благодаря снижению электропроводности композита из-за набухания полимерной матрицы и уменьшения числа контактов

между частицами наполнителя.

Особый интерес представляют хеморезистивные сенсоры на основе композитов с наночастицами из углерода, металлов или полупроводников, использующие в качестве полимерной матрицы неподвижные фазы для газовой хроматографии. Отличительными особенностями этих полимерных фаз являются высокая чистота полимера и узкое молекулярно-массовое распределение, что имеет особое значение при их использовании для хроматографического разделения. Для сенсоров такие материалы также могут обеспечивать важные преимущества: возможность управление чувствительностью путем изменения количественного соотношения и характера взаимодействия наполнителя и полимера, малое время отклика вследствие быстрой диффузии молекул аналита в объем пленки и расширение разнообразия чувствительных слоев с различными аналитическими откликами [2].

Целью данной работы является исследование аналитической эффективности сенсорного массива, включающего полимерные композитные сенсоры на основе трех различно модифицированных полисилоксанов с наноразмерным углеродным наполнителем.

Опыт применения систем с массивами из однотипных сенсоров показывает, что они способны определять только достаточно ограниченный круг заранее известных аналитов. Наличие в анализируемой атмосфере интерферентов, т.е. неизвестных компонентов, оказывающих мешающее влияние и не заданных в матрице чувствительности сенсоров, вызывает, как правило, аналитическую ошибку. Это приводит к необходимости увеличения размерности массива путем его дополнения сенсорами другого типа.

В качестве альтернативы наращиванию размерности массива одним из способов повышения аналитических характеристик газоанализаторов является применение импульсного режима подачи аналитов с использованием кинетических особенностей сенсорного отклика как дополнительного информационного фактора о составе анализируемого объекта [3].

Экспериментальная газоаналитическая мультисенсорная система представляла собой комплекс из трех функциональных узлов: сенсорного массива, подсистемы пробоотбора и блока обработки сигналов сенсорного массива.

В состав сенсорного массива системы входили пять полимерных композитных (ПК) сенсоров. В качестве изолирующей полимерной матрицы композитов использованы три различно модифицированных полисилоксана: полидиметил-силоксан, полифенил-метил-силоксан и полицианопропилметил-силоксан, применяемые как жидкие неподвижные фазы в газовой хроматографии. Электропроводным наполнителем композитов служил технический углерод марки П 267-Э с размерами частиц 20...25 нм, массовая доля которого составляла 8...10 %. Среди резистивных сенсоров композитные хеморезисторы можно рассматривать как узкоселективные. Дополнительно в сенсорный массив вводили один термокatalитический (ТК) сенсор и два металл-оксидных (МО) сенсора с различающейся рабочей температурой. Особенностью ТК-сенсоров является широкая чувствительность практически к любым горючим веществам, способным окисляться кислородом воздуха на активных центрах катализатора. МО-сенсоры в ряду резистивных устройств обладают средней селективностью.

Импульсное дозирование проб производили с точностью 3...5 % введением с помощью шприца паровоздушных смесей аналитов в воздушную магистраль устройства. Сбор и обработку аналоговых данных от сенсорного массива производили с помощью модуля Е14-140 под управлением программы LGraph2. Прикладная программа Анализа сенсорных сигналов (АСС) разработана одним из авторов дан-

ной работы в среде программирования «Visual Basic 2010» и реализует решение ряда задач. В частности, задача идентификации образцов пробы решается путем обработки полученной выборки сигналов всех сенсоров массива с помощью искусственной нейронной сети, реализованной в виде многослойного персептрона.

В ходе работы проведено исследование аналитической эффективности трех вариантов сенсорных массивов. Исходный массив, включающий пять ПК-сенсоров, давал величину погрешности $\delta = 0.31$. При этом массив показывал слабую чувствительность к полярным анализам, в частности, к спиртам. Все последующие варианты получены наращиванием исходного массива добавлением сначала двух МО-сенсоров с различающимися рабочими температурами ($\delta = 0.24$), а затем добавлением одного ТК-сенсора ($\delta = 0.19$).

Гибридный массив, составленный из всех трех типов сенсоров, имеет превосходство в точности и, кроме того, он обнаруживает наличие дискриминационной способности по отношению к спиртам, которая отсутствует у МО- и ТК-сенсоров. Идентификация индивидуальных спиртов может при этом производиться с удовлетворительной точностью, особенно при больших объемах пробы. Количество примеси, ошибочно указываемое газоанализатором в составе чистого в действительности анализа, можно рассматривать как порог обнаружения данной примеси в составе смеси этих анализов.

Способность гибридного массива противостоять мешающему влиянию интерферентов продемонстрирована на результатах анализа индивидуальных веществ, проведенного по методике «введено-получено», при возрастании количества анализов в обучающей выборке. Если некоторое количество анализов условно рассматривать как интерференты, то незначительное изменение ошибки анализа по мере возрастания количества анализов может служить подтверждением наличия указанной способности.

Таким образом, аналитическая эффективность сенсорного массива может быть повышена объединением полимерных композитных, металл-оксидных и термокаталитических сенсоров. Преимущества такого гибридного массива в значительной мере связаны с возможностью выбора селективных материалов из многообразия неподвижных полимерных хроматографических фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Lewis N.S. Comparisons between Mammalian and Artificial Olfaction Based on Arrays of Carbon Black-Polymer Composite Vapor Detectors // Acc. Chem. Res. 2004. V 37. P 663-672.

Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения // Рос. хим. ж. 2008. Т II. № 2. С 921-100.

Скутин Е.Д., Буданова Е.М., Лецинский С.С. Повышение селективности полупроводниковых газовых сенсоров применением импульсного режима адсорбции // ЖАХ. 2004. Т 59. № 12. С 1259-1263.