

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ БРОМТИМОЛОВОГО СИНЕГО ИНДИКАТОРА ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ИЗМЕРИТЕЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АММИАКА

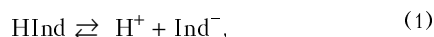
В. Н. ГРЕБЕННИКОВ, П. А. МАНОРИК, А. В. ШУЛЬЖЕНКО, Н. А. СИДОРОВА

Предложен простой по конструкции и в изготовлении твердотельный химический сенсор на основе бромтимолового синего индикатора, работа которого основана на регистрации образования основной формы индикатора как продукта обратимой гетерогенной реакции с участием аммиака. Показана возможность использования такого сенсора в качестве первичных преобразователей оптических измерителей концентраций аммиака и величин его утечек, которые работают в режиме отражения монохроматического света.

A simple in design and fabrication solid-state chemical sensor is proposed, which is based on bromthymol blue indicator, the operation of which is based on recording the formation of the main form of the indicator as a product of a reversible heterogeneous reaction with ammonia participation. A possibility is shown of using such a sensor as the initial sensor in optical instruments for measuring ammonia concentrations and leakage, operating in the mode of monochromatic light reflection.

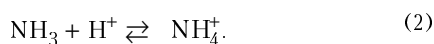
Аммиак все более широко применяют как охлаждающий агент для промышленных холодильных установок, систем терморегулирования летательных аппаратов [1, 2] и т. д. Это актуализирует совершенствование известных и создание новых высокочувствительных и в то же время простых, недорогих методов и средств обнаружения и количественной оценки утечек аммиака.

Для локального определения мест утечек этого анализа в течеискании на сегодня используют разнообразные композиции на основе кислотно-основных индикаторов [3–6], большинство которых являются слабыми кислотами. В таких увлажненных композициях, содержащих по меньшей мере один кислотно-основный индикатор, протекает следующая равновесная реакция [7]:



где HInd, Ind⁻ — соответственно кислотная и основная формы индикатора, каждой из которых свойственна своя окраска.

При контакте композиций со сквозными дефектами, через которые проникает аммиак, кислотно-основное равновесие (1) смещается в сторону образования основной формы индикатора вследствие протекания еще одной равновесной реакции:



При этом окраска композиций в местах дефектов при установившемся значении, зависящем от величины утечки аммиака, определяется отношением концентраций основной и кислотной форм индикатора:

$$\lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \text{pH} - \text{pK}_{\text{Ind}}, \quad (3)$$

где pK_{Ind} — отрицательный логарифм константы кислотной диссоциации индикатора,

$K_{\text{Ind}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$, притом, что $[\text{H}^+]$, $[\text{Ind}^-]$ и $[\text{HInd}]$ — равновесные концентрации ионов водорода, основной и кислотной форм индикатора соответственно.

Величины утечек аммиака оценивают визуально по размерам и интенсивности окраски пятен, которые образуются на поверхности слоя композиции, нанесенного на стенку испытываемого на герметичность изделия, через фиксированные промежутки времени от начала испытаний. Точность количественной оценки утечек аммиака по такому принципу невелика, так как зависит от таких индивидуальных свойств наблюдателя, как острота зрения, способность различать цвета, а также от опыта.

Данная работа посвящена разработке высокочувствительного к аммиаку твердотельного химического сенсора на основе кислотно-основного индикатора, работа которого основана на регистрации образования основной формы индикатора как продукта обратимой гетерогенной реакции с участием аммиака, и оценке возможностей использования такого сенсора в качестве первичного преобразователя оптических измерителей концентрации аммиака, работающих в режиме отражения монохроматического света.

При выборе качественного состава твердотельного химического сенсора на аммиак и методов его изготовления мы руководствовались следующими требованиями:

во-первых, окраска поверхности сенсора при адсорбции и полной десорбции аммиака должна изменяться контрастно и обратимо;

во-вторых, интенсивность окраски поверхности сенсора в присутствии аммиака должна изменяться (хотя бы в узких пределах) пропорционально его концентрации в реакционной зоне;

в-третьих, влияние температуры на метрологические характеристики сенсора должно быть сведено к минимуму;

в-четвертых, такой сенсор, используемый как первичный преобразователь, должен иметь меха-



ническую прочность, достаточную для многократного его использования без разрушения.

С учетом первых трех требований в качестве активного компонента, отвечающего за изменение окраски поверхности сенсора в присутствии аммиака, был выбран бромтимоловый синий индикатор (квалификация «х. ч.»), который используют для колориметрического определения рН водных растворов [7]. Интервал контрастного перехода окраски этого индикатора находится в пределах от рН = 6,0 (желтая окраска кислотной формы) до рН = 7,6 (синяя окраска основной формы). Максимум поглощения синей окраски наблюдается при волновом числе $\nu = 16000 \text{ см}^{-1}$ (длине волны 620 нм), причем интенсивность максимума полосы поглощения при этой длине волны возрастает пропорционально смещению значения рН в щелочную область. Как и для большинства кислых индикаторов, принадлежащих к группе сульфоталеинов, константа кислотной диссоциации бромтимолового синего индикатора ($pK_{\text{Ind}} \approx 7,1$) относительно мало изменяется с температурой вплоть до 100 °С. Поэтому на интервал перехода окраски индикатора изменение температуры влияет также незначительно. Как один из наиболее простых, доступных и дешевых методов для изготовления образцов твердотельных сенсоров было использовано сухое прессование. Для получения таким методом относительно прочных образцов сенсоров, удовлетворяющих четвертому условию, в их состав помимо индикатора были включены наполнитель и армирующий компонент. В качестве наполнителя, выполняющего одновременно и функцию разбавителя индикатора, были опробованы высокодисперсная аморфная окись кремния (аэросил) марки А-300, дисперсная аморфная окись кремния с удельной поверхностью $50 \text{ м}^2/\text{г}$ (белая сажа) и барий сернокислый (квалификация «х. ч.») в количествах от 89,00 до 89,75 мас. %. В качестве армирующего компонента — порошки полиамида, поливинилхлорида, пентапласта и фторопласта в количестве 10 мас. %. Выбор таких наполнителей обусловлен тем, что все они практически нерастворимы в воде, инертны по отношению к индикатору, имеют белую окраску и легко поддаются прессованию. Выбор армирующих компонентов обусловлен их высокой химической стойкостью, относительно высокой гидрофобностью и способностью сохранять форму в процессе прессования при небольших давлениях.

Для оценки чувствительности спрессованных образцов сенсора к аммиаку был применен прямой спектрофотометрический анализ спектров диффузного отражения неоднородных твердых непрозрачных образцов [8], в основе которого лежит функция Кубелки–Мунка, связывающая коэффициент диффузного отражения для таких образцов с концентрацией в них окрашенного продукта химической реакции.

Как известно [9], на основании этого метод анализа о количестве аналита, участвующего в процессах адсорбции–десорбции, можно судить по характерным изменениям на спектрах в определенных диапазонах длин волн. Наибольшей чув-

ствительности и точности количественной оценки можно достичь, проводя измерения по дифференциальной схеме, т. е. сравнивая коэффициент отражения света для исследуемого образца с коэффициентом отражения для рассеивающего объекта, выбранного в качестве белого стандарта.

Поэтому в качестве белого стандарта в работе был использован тот наполнитель, который содержался в исследуемом образце сенсора. С целью исключения искажения спектров диффузного отражения вследствие зеркального отражения [8], связанного с влиянием на результаты конечных измерений размеров зерен исследуемого образца и белого стандарта, наполнитель перед прессованием измельчали в диспергаторе до размера частиц от 2,5 до 4,5 мкм. Для устранения различий в размерах зерен на поверхностях сравниваемых образцов сенсора и белого стандарта для их изготовления использовали наполнитель одного и того же помола.

Сухие однородные смеси компонентов сенсора (индикатор, наполнитель и армирующая добавка) прессовали на гидравлическом прессе марки КЗФ при давлении $100 \text{ кгс}/\text{см}^2$, используя пресс-форму марки РW20 (ГДР). В результате получали достаточно прочные образцы сенсоров диаметром 10 мм и высотой 2 мм. Прессуя таким же образом только наполнитель, получали образцы белого стандарта.

Для сравнения чувствительности использовали результаты спектрофотометрического анализа образцов сенсора разного качественного, но одинакового количественного состава, полученные при одних и тех же концентрациях аммиака. Спектры диффузного отражения для образцов сенсора при различных концентрациях аммиака и спектры для образцов белого стандарта в отсутствие аммиака записывали на спектрофотометре SPECORD M40 (Карл Цейсс, Йена, ГДР), используя двухлучевую схему регистрации. Для этого были специально сконструированы герметичные ячейки проточного и непроточного типов, свободный объем полости каждой из которых при наличии в ней соответственно сенсора или образца стандарта, равнялся 5 см^3 . Ячейки закрепляли в держателе проб фотометрической приставки спектрофотометра. Каждая из ячеек в верхней части имела окно из кварцевого стекла, что позволяло подводить к поверхности исследуемого образца сенсора и к поверхности образца стандарта падающий свет и отводить отраженный свет, не нарушая оптических условий измерений, предусмотренных инструкцией по эксплуатации спектрофотометра. Конструкция проточной ячейки, предназначенной для размещения исследуемого образца сенсора, предусматривала возможность вводить в ее полость аммиачновоздушную смесь, не прекращая записи спектра. При необходимости полость этой ячейки перед каждым очередным измерением продували сухим чистым воздухом из баллона.

Мерой чувствительности образцов сенсора к аммиаку служило относительное диффузное отражение ($R\%$), т. е. отношение коэффициента отражения для образца сенсора к коэффициенту отражения для белого стандарта, полученные при одном и том же значении волнового числа.

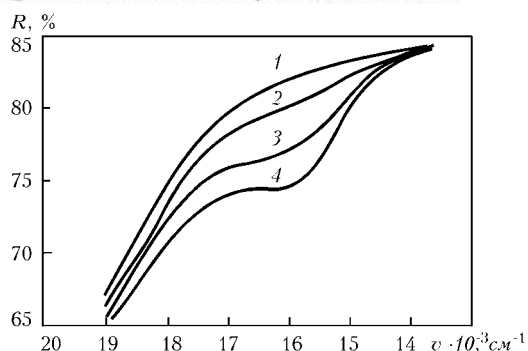


Рис. 1. Спектры диффузного отражения от поверхности твердотельного химического сенсора состава (индикатор): (барий серноокислый): (фторопласт) = 0,5:89,5:10,0 при различных концентрациях аммиака в реакционной зоне, полученные при температуре 298 К и относительной влажности 38 %: 1 — в отсутствие аммиака; 2 — при исходной концентрации аммиака 0,02 мг/л; 3 — 0,04 мг/л; 4 — 0,08 мг/л

Чистый аммиак для экспериментов получали нагреванием колбы со смесью гидроксида калия с хлоридом аммония (оба реактива имели квалификацию «х. ч.»). Для удаления из выделяющегося аммиака побочного продукта реакции — водяных паров — его пропускали через колонку, заполненную молекулярными ситами типа «4А». Осушенным аммиаком заполняли стеклянный узкогорлый сосуд емкостью 25,0 л, после чего сосуд герметично закрывали резиновой пробкой. Концентрацию аммиака в сосуде определяли титрованием по известной методике [7]. Пробу аммиака для анализа отбирали из сосуда шприцем емкостью 20 см³, прокалывая иглой резиновую пробку.

По результатам титрования концентрация аммиака в сосуде составила $1,42 \pm 0,02$ мг/л. Для приготовления калиброванных газовых смесей с меньшим содержанием аммиака из сосуда шприцем отбирали расчетное количество аналита, после чего содержимое шприца разбавляли сухим чистым воздухом из баллона. При спектрофотометрических измерениях полученные калиброванные газовые смеси вводили в реакционную зону (полость проточной ячейки) шприцем. Содержимое шприца выдвигали в ячейку полностью, что гарантировало замену предыдущей калиброванной смеси новой.

Предварительные исследования чувствительности к аммиаку различных образцов сенсора показали, что наиболее оптимальной рецептурой сенсора является та, которая кроме индикатора содержит барий серноокислый и порошок фторопласта марки Ф30П. Поэтому все дальнейшие исследования были выполнены на образцах сенсора такого качественного состава.

Как показали результаты спектрофотометрических измерений образцов сенсора выбранного состава, независимо от соотношения в нем ингредиентов, характерные изменения в спектрах диффузного отражения при адсорбции аммиака поверхностями образцов наблюдаются в диапазоне частот волн 12000... 20000 см⁻¹. В пределах этого диапазона наибольшие изменения коэффициента диффузного отражения для таких образцов сенсоров в присутствии аммиака имеют место при значении волнового числа $\nu = 16000$ см⁻¹. Таким

образом, несмотря на разбавление индикатора наполнителем и связующим, значение эффективного волнового числа для выбранного качественного состава сенсора практически совпадает с его значением для чистого индикатора.

На рис. 1 представлены серии спектров диффузного отражения в виде зависимостей $R\%$ от ν , полученных для образцов сенсора состава (индикатор): (барий серноокислый): (фторопласт) = 0,5:89,5:10,0 при разных концентрациях аммиака в реакционной зоне. На этом рисунке спектр 1 диффузного отражения соответствует состоянию поверхности сенсора в отсутствие аммиака, спектр 4 — состоянию поверхности сенсора при концентрации аммиака 0,08 мг/л, спектры 3 и 2 отражают регистрируемую спектрофотометром реакцию поверхности сенсора на концентрации аммиака в полости проточной ячейки 0,04 и 0,02 мг/л соответственно.

Видно, что в присутствии аммиака на поверхности сенсора образуется основная форма индикатора, обуславливающая изменение окраски сенсора: с увеличением концентрации аммиака в реакционной зоне значение коэффициента диффузного отражения для этого сенсора уменьшается, что свидетельствует об увеличении концентрации основной формы индикатора на поверхности сенсора. Указанный процесс обратим: при уменьшении концентрации аммиака значение коэффициента диффузного отражения увеличивается; при продувке проточной ячейки чистым воздухом первоначальная окраска поверхности сенсора полностью восстанавливается.

Полагая, что концентрация основной формы индикатора на поверхности сенсора пропорциональна концентрации аммиака в реакционной зоне, для построения зависимости, связывающей изменение окраски поверхности сенсора с изменением концентрации аммиака C_{NH_3} в реакционной зоне, была использована функция Кубелки–Мунка $F(R)$, которая в соответствии с общей теорией диффузного отражения связывает коэффициент диффузного отражения образца с концентрацией C окрашенного продукта в нем следующим соотношением [8]:

$$F(R) = \frac{(1 - T)^2}{2T} = kC, \quad (4)$$

где $T = R/R_{\max}$; (5)

k — коэффициент пропорциональности, учитывающий коэффициент рассеяния для поверхности данного образца сенсора и коэффициент экстинкции окрашенного продукта в образце [8]; R_{\max} — максимальное значение параметра R , которое экспериментально определяется из спектров отражения при эффективном значении волнового числа, соответствующем наибольшему приращению этого параметра в присутствии аналита.

Для снижения относительной погрешности измерений, вызванной разбавлением индикатора в сенсоре технологическими компонентами и разбросом среднего размера зерен на его поверхности, была оценена погрешность в определении функции $F(R)$ для образцов сенсора приведенного выше состава.

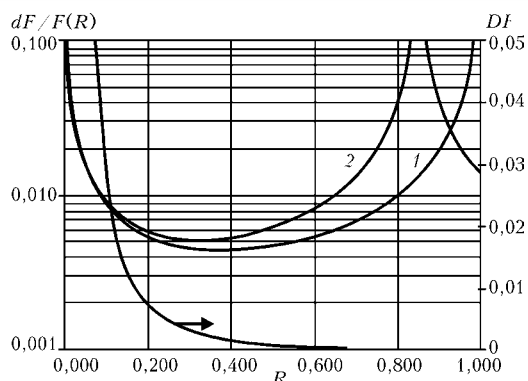


Рис. 2. Зависимости относительной и абсолютной ошибок функции $F(R)$ от величины измеряемого параметра R для твердотельного химического сенсора: кривая 1 — теоретическая зависимость для сенсора при значении $R_{\max} = 1,000$; кривая 2 — для сенсора состава (индикатор):(барий серноокислый):(фторопласт) = 0,5:89,5:10,0 при значении $R_{\max} = 0,847$

Относительная ошибка измерений для функции $F(R)$ была рассчитана на основании закона распространения ошибок [10] с учетом абсолютной погрешности спектрофотометра. После соответствующих преобразований и дифференцирования уравнений (4) и (5) было получено следующее выражение:

$$\frac{\Delta F(R)}{F(R)} = \sqrt{2 \left[\frac{1 + R/R_{\max}}{1 - R/R_{\max}} \right]^2 \left[\left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 + \left(\frac{\Delta R_{\max}}{R_{\max}} \right)^2 \right]} \quad (6)$$

Эта зависимость в общем виде отражает влияние отношения R/R_{\max} на относительную ошибку измерения функции (4).

На основании зависимости (6) было изучено влияние величины измеряемого параметра на относительную и абсолютную ошибки измерения функции $F(R)$ твердотельного сенсора для значений $R_{\max} = 1,000$ (теоретически максимально возможное значение) и $R_{\max} = 0,847$ (экспериментальное значение, полученное для сенсора приведенного выше состава) при $\Delta R_{\max} = \Delta R$ (рис. 2). Как видно из этого рисунка, минимальная величина относительной ошибки при определении функции $F(R)$ достигается при значении $R = 0,367R_{\max}$. По мере уменьшения значения R_{\max} относительная и абсолютная ошибки существенно возрастают.

Графическая зависимость функции $F(R)$ от концентрации аммиака C_{NH_3} в реакционной зоне для твердотельного химического сенсора состава (индикатор):(барий серноокислый):(фторопласт) = 0,5:89,5:10,0 представлена на рис. 3. Этот график наглядно свидетельствует о том, что интенсивность окраски поверхности сенсора, регистрируемая спектрофотометром в диапазоне концентраций аммиака 0,01... 0,20 мг/л, линейно зависит от содержания этого аналита в реакционной зоне в соответствии с уравнением (4). Эта зависимость может быть использована для количественного определения концентрации аммиака. Из рис. 3 также видно, что спектрофотометр вполне

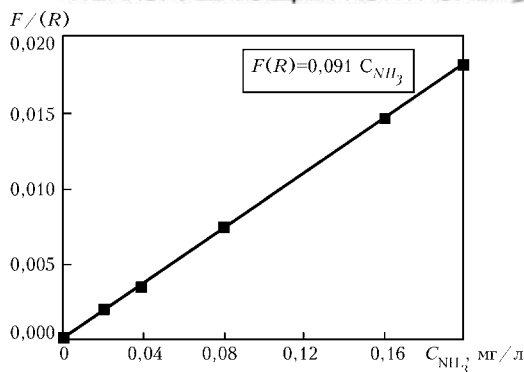


Рис. 3. Концентрационная зависимость $F(R) = f(C_{\text{NH}_3})$ для твердотельного химического сенсора состава (индикатор):(барий серноокислый):(фторопласт) = 0,5:89,5:10,0 при температуре 298 К и относительной влажности 38 %

достоверно регистрирует изменения, происходящие на поверхности образца сенсора, уже при концентрации аммиака в реакционной зоне около 0,02 мг/л.

Таким образом, с учетом высокой чувствительности и полной обратимости разработанный сенсор на аммиак может быть рекомендован в качестве первичного преобразователя оптических измерителей низких концентраций аммиака, а следовательно, и оптических измерителей величин утечек аммиака, работающих в режиме отражения монохроматического света. В сочетании же со спектрофотометром такой сенсор может быть использован для калибровки аммиачных потоков, создаваемых контрольными течами [11].

1. *Технология сборки и испытаний космических аппаратов* / Под общ. ред. И. Т. Белякова, И.А. Зернова. — М.: Машиностроение, 1990. — 352 с.
2. *Савін Ф.П., Джур І. О., Кучма Л. Д., Найденов В. А.* Герметичність у ракетно-космічній техніці // Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетров. держ. ун-ту, 1995. — 168 с.
3. *Запушнін А. И., Фельдман Л. С., Роголь В. Ф.* Контроль герметичности конструкций // Киев: Техніка, 1976. — 152 с.
4. *О современном состоянии и перспективах развития химических методов контроля герметичности* / А. В. Шульженко, Л. И. Бударин, Р. В. Сучкова, А. И. Телятник, Н. Н. Межуев // Диагностика и прогнозирование разрушения сварных конструкций. — 1988. — Вып. 6. — С. 73-79.
5. *Химические методы контроля герметичности сварных изделий* / Л. И. Бударин, Р. В. Сучкова, З. А. Гаврилова, Ю. Н. Посыпайко // Автомат. сварка. — 1984. — № 3. — С. 19-23.
6. *Бударин Л. И., Касаев К. С., Наумов В. Н.* Химические методы испытания изделий на герметичность. — Киев: Наук. думка, 1991. — 208 с.
7. *Индикаторы* / Под ред. Э. Бишоп. Т. 1. — М.: Мир, 1976. — 496 с.
8. *Кортюм Г., Браун В., Герцог Г.* Принципы и методика измерений в спектроскопии диффузного отражения // Успехи физ. наук. — 1965. — 85, № 2. — С. 365-380.
9. *Sellen W., Czolk R., Reichert J., Ache H. J.* Development of an optical — chemical sensor for the detection of ammonium ions // Anal. Chim. Acta. — 1992. — 269, Iss. 1. — P. 83-88.
10. *Доерфель К.* Статистика в аналитической химии / Под ред. В. В. Налимова. — М.: Мир, 1969. — 248 с.
11. *Шульженко А. В.* Контрольные калиброванные течи / Химические методы испытаний изделий на герметичность // Л. И. Бударин, К. С. Касаев, В. Н. Наумов. — Киев: Наук. думка, 1991. — С. 16-21.