

тура підкладки, тим довше остигає система підкладка—конденсат і тим довше конденсат знаходиться під впливом високої температури. Це, певною мірою, аналогічно процесу відпалення, який призводить до утворення в системі виключно термодинамічно стабільних фаз.

Отже, утворення фаз високого тиску в плівках, одержаних надшвидкими методами випаровування, можна пояснити внутрішніми напруженнями, що виникають у процесі конденсації. Метод вакуумної конденсації може бути застосований для синтезу та дослідження фаз високого тиску.

РЕЗЮМЕ. Рентгенографічески и електроннографічески исследованы вакуумные конденсаты оксидов металлов III и IV групп и их бинарные композиции $MO_2-M'_2O_3$, полученные методом лазерного испарения. Образование в этих конденсатах фаз высокого давления B-форм Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 и титаната самария $Sm_2Ti_2O_7$ со слоистой перовскитоподобной структурой объяснено возникновением внутренних напряжений в процессе формирования по механизму П → Ж → К оксидных пленок на поликристаллических молибденовых подложках.

SUMMARY. Vacuum condensates of the oxides of III and IV metal groups and their binary compositions $MO_2-M'_2O_3$, obtained by laser evaporation method, were investigated by X-ray and electron diffraction. High pressure phases of the B-forms Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 and samarium titanate $Sm_2Ti_2O_7$ with layered perovskit-like structure are formed in these condensates. It is connected with occurrence of internal pressure during oxide films formation on the polycrystalline molybdenum substrates according to Vapour → Liquid → Crystal mechanism.

1. Палатник Л.С., Быковский Ю.А., Панчева П.А. и др. // Докл. АН СССР. -1980. -**254**, № 3. -С. 632—635.
2. Палатник Л.С., Черемской П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках. -М.: Энергоиздат, 1982.
3. Vocquillon G., Queyroux F., Susse C., Collongues R. // С. г. Acad. Sci. -1971. -**C272**, № 7. -Р. 572—575.
4. Сыч А.М., Стефанович С.Ю., Титов Ю.А. и др. // Неорган. материалы. -1991. -**27**, № 12. -С. 2597—2599.
5. Глушкова В.Б. Полиморфизм оксидов редкоземельных элементов. -Л.: Наука, 1987.
6. Никифоров Л.Г., Шувалов В.В. // Журн. физ. химии. -1977. -**51**, № 8. -С. 1935—1938.
7. Урбанович С.И., Никифоров Л.Г. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1982. -**18**, № 6. -С. 1017—1019.

Національний авіаційний університет, Київ

Надійшла 30.09.2005

УДК 541.183 + 543.08

А.П. Филиппов, П.Е. Стрижак, Т.Г. Серебряный, А.И. Трипольский, Б.А. Снопко, В.А. Хаврус, Т.С. Иващенко

МУЛЬТИСЕНСОРНАЯ СИСТЕМА В КОМПЛЕКСЕ С ГАЗОВЫМ ХРОМАТОГРАФОМ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПАРОВ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ *

Объединением проточной ячейки типа ELECTRONIC NOSE с 8-ю пьезокварцевыми сенсорами и газового хроматографа ЛХМ-80 с короткой колонкой создана установка NOSE-CHROM, с помощью которой возможна быстрая и надежная идентификация паров углеводородов и других летучих веществ. В качестве химических сенсорных покрытий использованы стеараты кобальта (II), никеля (II) и меди (II), их комплексы с октадециламином, а также углеродные нанотрубки.

Известно, что пьезокварцевые резонаторы (ПКР) с нанесенными на их электроды химическими покрытиями чувствительны по отношению к парам летучих веществ. Вместе с тем такие сенсоры обладают только частичной селективностью

даже в отношении соединений, существенно отличающихся между собой по химической природе. Сборка из нескольких ПКР (ELECTRONIC NOSE) позволяет более или менее успешно решать проблему идентификации парообразного органического

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины "Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій", а также гранта Министерства образования и науки Украины.

© А.П. Филиппов, П.Е. Стрижак, Т.Г. Серебряный, А.И. Трипольский, Б.А. Снопко, В.А. Хаврус, Т.С. Иващенко, 2007

кого соединения (аналита) [1]. В такой сборке используются ПКР с химическими покрытиями, которые хотя бы частично отличаются селективностью по отношению к различным анализатам. При этом достоверность и точность анализа тем выше, чем больше различий между параметрами селективности сенсоров в сборке и между анализируемыми веществами [2].

В качестве исходных данных в системе ELECTRONIC NOSE обычно используется набор откликов в стационарном режиме, то есть отклонения частоты от исходной величины для соответствующего ПКР (Δf), которое наблюдается после установления равновесия в ячейке, содержащей пары анализата. Для повышения дискриминационной способности сборки ELECTRONIC NOSE в дополнение к величине стационарного отклика ПКР недавно было предложено использовать динамику отклика, то есть скорость изменения частоты ПКР при переключении потока чистого газа-носителя на поток парогазовой смеси, содержащей насыщенный пар анализата [3]. Однако скорость изменения отклика ПКР при переключении потока газов определяется не только кинетикой адсорбции анализата на активном покрытии ПКР, но и динамикой газообмена в ячейке ELECTRONIC NOSE, то есть сложным образом зависит от скорости потока газа-носителя, скорости переключения потоков, объема и формы ячейки и других конструктивных особенностей системы напуска. Кроме того, необходим контроль полноты насыщения газа-носителя парами анализата при барботировании газа-носителя через жидкий анализат.

В настоящей работе для повышения дискриминационной способности предложено использовать проточно-импульсный режим подачи анализата в ячейку ELECTRONIC NOSE, которая установлена в термостате газового хроматографа ЛХМ-80 и последовательно включена в газовый поток после хроматографической колонки или непосредственно после испарителя. Такая система, которую мы назвали NOSE-CHROM, позволяет исключить систему подготовки насыщенного пара анализата и переключения потоков газов, а вместо нее при менять прямое введение микродозы анализата в испаритель хроматографа. При этом разделительная способность ко-

лонки хроматографа сочетается с частичной селективностью каждого из ПКР сенсоров ячейки ELECTRONIC NOSE. В данной работе в качестве газа-носителя использовался аргон марки ос.ч., который пропусклся через систему с постоянной скоростью 5 или 10 см³/мин. Температура в испарителе и камере детектора (катарометра) была 50 °С, температура термостата, в котором находилась колонка и ячейка NOSE, составляла (25.0 ± 0.2) °С, за исключением специально указанных условий. Определенная доза жидкого анализата (от 1 до 50 мкл) с помощью микрошприца подавалась в испаритель и последовательно проходила через колонку, ячейку NOSE и далее поступала на катарометр. При этом с помощью специальной компьютерной программы регистрировался отклик каждого ПКР, который выглядит как более или менее острый пик в координатах Δf —время. В общем эта запись не отличается от обычной хроматограммы, только в данном случае в качестве датчика используется ПКР. Сама идея использования ПКР в качестве детектора для газовой хроматографии не нова. Экспериментальные попытки осуществить такой вариант с применением одного ПКР описаны еще в 60-е годы [4]. Однако в настоящей работе вместо простого детектора использована сборка типа ELECTRONIC NOSE, состоящая из 8-ми ПКР с химическими покрытиями, каждое из которых обладает своей частичной селективностью. При прохождении концентрационной волны анализата через ячейку с такими ПКР датчиками наблюдается параллельно 8 откликов разной величины. Это позволяет не просто регистрировать время выхода анализата и высоту пика,

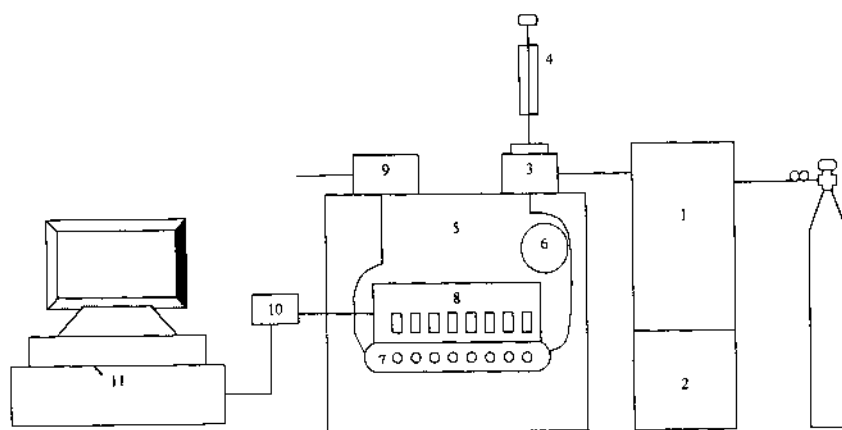


Рис. 1. Блок-схема установки NOSE-CHROM: 1 — блок подготовки газа-носителя; 2 — блок управления; 3 — испаритель; 4 — микрошприц; 5 — термостат; 6 — хроматографическая колонка; 7 — ячейка ELECTRONIC NOSE; 8 — генераторы; 9 — катарометр; 10 — частотомер с процессором; 11 — ПКР-датчики.

но и идентифицировать вещество, которому соответствует данный пик на такой своеобразной хроматограмме. Параллельная регистрация откликов катарометра позволяет производить калибровку показаний ПКР-сенсоров. Блок-схема установки представлена на рис. 1.

В данной работе в системе NOSE-CHROM использованы ПКР с частотой 10 МГц на основе кварцевых пластин АТ-среза с никелево-серебряными электродами. В качестве активных сорбционных материалов были взяты разработанные нами оригинальные химические покрытия на основе координационных соединений некоторых *d*-переходных металлов общей формулы $M(ODA)_nSt_2$, где *M* — ионы металлов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , а коэффициент *n* изменялся от 0 до 6. Все эти соединения гидрофобные и образуют разнообразные слоистые нанопериодические структуры, геометрические параметры которых изменяются в зависимости от состава координационной сферы в этих соединениях. Нанесением хлороформенного раствора соответствующего соединения на поверхности электродов ПКР можно получать гидрофобные слоистые покрытия, чувствительные по отношению к парам различных органических соединений, в том числе к парам углеводородов. Благодаря особенностям своей структуры каждое из этих покрытий обладает некоторой избирательностью по отношению к сорбции тех или иных соединений. Кроме указанных химических покрытий, в данной работе были использованы также покрытия на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Этот материал был получен методом CVD-синтеза [5] и наносился на поверхность электродов ПКР в виде коллоидного раствора в ацетоне после отстаивания его в течение 2 сут. Загрузка ПКР, то есть изменение его частоты после нанесения покрытия на электроды, составляла от 7 до 9 КГц. Для проверки работы системы NOSE-CHROM в качестве аналитов использовали углеводороды, спирты и другие летучие соединения марки х.ч. (для хроматографии) или марки Fluka с содержанием основного вещества не менее 98 %.

Для калибровки ПКР-датчиков использовалась такая конфигурация системы NOSE-CHROM, при которой ее составные части располагались по ходу газа-носителя в следующей последовательности: испаритель, ячейка NOSE, колонка длиной 50 см, заполненная полисорбом, детектор (катарометр). Скорость потока газа-носителя (аргона) V_{Ar} равнялась $10 \text{ см}^3/\text{мин}$, температура в испарителе ($t_{исп}$) и в термостате (t_T) была $20 \text{ }^\circ\text{C}$, температура детектора ($t_{дет}$) —

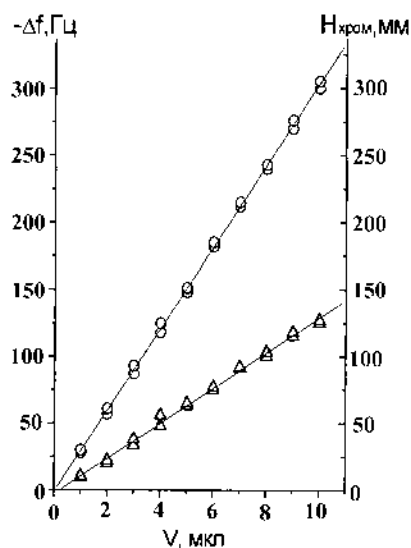


Рис. 2. Зависимость высоты пика отклика ПКР (O) (покрытие $Cu(ODA)_4St_2$) и пика на хроматограмме (Δ) от объема введенного *n*-гексана в системе NOSE-CHROM. Колонка 50 см (полисорб) расположена после ячейки с ПКР (скорость потока Ar $10 \text{ см}^3/\text{мин}$, $t_T=20$, $t_{исп}=20$, $t_{дет}=100 \text{ }^\circ\text{C}$).

$100 \text{ }^\circ\text{C}$. Как видно из рис. 2, между высотой пика отклика ПКР датчика (максимум отклонения частоты ПКР от исходной величины в Гц), высотой пика на хроматограмме (в мм) и объемом введенной дозы аналита соблюдается хорошая линейная зависимость.

Основной рабочей конфигурации в данной работе была сравнительно короткая (18 см) медная трубка диаметром 2 мм без наполнителя, расположенная между испарителем и ячейкой NOSE. Хотя такая колонка не обладает высокой эффективностью при разделении близких по природе соединений, она дает возможность получить намного более быстрый отклик, чем при обычном хроматографическом анализе. Несмотря на малую эффективность колонки, отклик каждого ПКР существенно зависит от температуры кипения аналита. Например, при $V_{Ar}=5 \text{ см}^3/\text{мин}$, $t_{исп}=50 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ и при одинаковых дозах (1 мкл) индивидуальные предельные углеводороды, являющиеся соседними членами гомологического ряда, дают обратимые пики откликов для одного и того же ПКР-сенсора, существенно отличающиеся как по высоте, так и по полуширине. Для наглядности на рис. 3 показана динамика (в координатах Δf —время) откликов трех ПКР-датчиков в указанной системе NOSE-CHROM при периодическом введении микродозы (1 мкл) различных углеводородов. Величины откликов от всех 8-ми

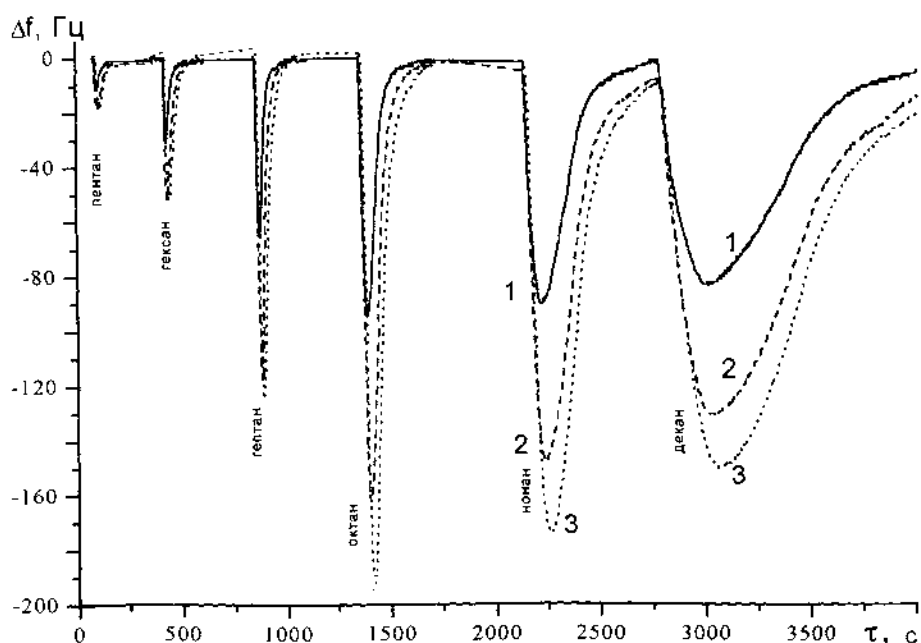


Рис. 3. Отклики сборки из трех ПКР в системе NOSE-CHROM при введении 1 мкл алифатических углеводородов в проточно-импульсном режиме ($t_T=25$, $t_{исп}=50$ °С, $V_{Ar}=5$ см³/мин). Состав покрытий: 1 — Cu(ODA)₄St₂; 2 — Cu(ODA)₆St₂; 3 — Ni(ODA)₆St₂.

Величина пика откликов ($-Df$, Гц) ПКР-датчиков 8-сенсорной сборки с соответствующими покрытиями при вводе 1 мкл жидкого аналита в проточно-импульсном режиме (состав покрытий и условия приведены в тексте)

Аналит	$T_{кип}$, °С	Номер покрытия							
		1	2	3	4	5	6	7	8
<i>n</i> -Пентан	36.30	15	11	10	19	17	9	3	7
<i>n</i> -Гексан	69.01	41	40	31	52	52	26	10	39
Циклогексан	80.74	56	78	55	94	102	45	12	77
<i>n</i> -Гептан	98.40	84	95	64	113	127	54	19	85
<i>n</i> -Октан	125.67	96	148	99	158	171	72	25	121
<i>n</i> -Нонан	150.80	91	86	95	121	163	63	19	100
<i>n</i> -Декан	174.12	81	77	83	110	133	51	14	60
Диэтиловый эфир	34.60	21	33	24	42	36	31	9	47
Метанол	64.60	23	58	58	98	75	97	29	79
Этанол	78.32	34	82	84	115	98	113	22	90
Этилацетат	77.15	55	80	78	90	80	72	22	79
Хлороформ	61.15	89	148	123	197	193	167	39	186

ПКР-датчиков ячейки NOSE при введении одного и того же объема разных аналитов приведены в таблице. В ней номер ПКР-датчика соответствует составу химического покрытия: 1 —

CuSt₂, 2 — Cu(ODA)₂St₂, 3 — Cu(ODA)₄St₂, 4 — Cu(ODA)₆St₂, 5 — Ni(ODA)₆St₂, 6 — Co(ODA)₆St₂, 7 — HSt и 8 — УНТ. Как видно из таблицы, для каждого аналита характерен только его набор откликов, как по абсолютной величине откликов, так и по их соотношению.

Таким образом, предлагаемая система NOSE-CHROM, в которой используется проточно-импульсный режим в сочетании с частичной селективностью (а ею обладает каждый из ПКР-сенсоров мультисенсорной сборки) позволяет достаточно надежно идентифицировать индивидуальные летучие вещества близкой природы за время от нескольких секунд до нескольких десятков секунд. Предварительные данные, полученные авторами, позволяют надеяться, что этот подход применим и для экспрессной идентификации смесей летучих жидкостей без предварительного их разделения.

РЕЗЮМЕ. Об'єднанням проточної комірки типу ELECTRONIC NOSE з 8-ома п'єзо кварцевими сенсо-

рами та газового хроматографа ЛХМ-80 з короткою колонкою створено установку NOSE-CHROM, за допомогою якої можлива швидка та надійна ідентифікація парів вуглеводнів та інших летючих речовин. В якості хімічних сенсорних покриттів використані стеарати кобальту (II), нікелю (II) та міді (II), їх комплекси з октадециламіном, а також вуглецеві нанотрубки.

SUMMARY. By combination of ELECTRONIC NOSE flow cell supplied with 8 piezo quartz sensors and gas chromatograph LXM-80 with short column it has made a new device called NOSE-CHROM, with which it is possible quick and perfect identification of vapors of hydrocarbons and of other volatile substances. As the sensor coverings there were used cobalt (II), nickel (II) and

copper (II) stearates, their complexes with octadecylamine, as well as carbon nanotubes.

1. *Snopok B.A., Kruglenko I.V.* // Thin Solid Films. -2002. -**418**. -P. 243—254.
2. *Jurs P.C., Bakken G.A., McClelland H.E.* // Chem. Rev. -2000. -**100**, № 7. -P. 2649—2678.
3. *Кругленко І.В.* // Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук. -Київ, 2004.
4. *King W.H.* // Anal. Chem. -1964. -**36**, № 9. -P. 1735—1741.
5. *Khavrus V.O., Lunjov M.K., Stryzhak P.S. et al.* // Collected Scientific Transactions / Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. -2004. -**2**, № 3. -P. 975—982.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского
НАН Украины, Киев
Институт физики полупроводников им. В.Е. Лошкарева
НАН Украины, Киев

Поступила 01.12.2005