



УДК 541.183

Хемосорбционные процессы при определении аммиака полупроводниковым сенсором с участием микрореактора

Шапошник А.В., Звягин А.А., Корчагина С.Н.

Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Рябцев С.В., Шапошник Д.А.

Воронежская государственная академия строительства и архитектуры, Воронеж

Поступила в редакцию 29.08.2011 г.

Аннотация

Разработано устройство на основе металлоксидного сенсора, которое позволяет проводить селективное определение аммиака. Устройство содержит «конвертер», позволяющий превращать аммиак в диоксид азота. При выключенном конвертере сенсор преимущественно детектирует аммиак (донорный сигнал), а при включенном – диоксид азота (акцепторный сигнал). Аналитический сигнал представляет собой относительную разность показаний сенсора при включенном конвертере и при выключенном. Преимуществом данного метода, наряду с селективностью, является также высокая стабильность, так как метод позволяет минимизировать проблему дрейфа показаний сенсора.

Ключевые слова. Полупроводниковый сенсор, конвертер, микрореактор, определение аммиака, конверсия аммиака, оксиды азота, селективность, стабильность

We report a device for selective detection of ammonia. The device consists of a MOX sensor and a converter transforming ammonia into nitrogen dioxide. When the converter is switched off, the sensor mainly detects ammonia (donor signal), and when the converter turned on, the sensor detects nitrogen dioxide (acceptor signal). The analytical signal is a normalized difference between the sensor signals when the converter is working and when it is turned off. The main advantage of this method is high selectivity of ammonia detection. Another advantage is the solution of the problem of sensor drift.

Keywords. MOX-sensor, converter, microreactor, ammonia detection, ammonia conversion, nitrogen oxides, selectivity, stability

Введение

Определение аммиака в атмосфере является важной задачей экологического мониторинга, так как аммиак производится в огромных количествах (в России – около 13 миллионов тонн в год) и широко используется при производстве минеральных удобрений (аммиачная селитра, калийная селитра, мочевины), в системах охлаждения (агент R717), в химическом синтезе взрывчатых веществ, полимеров, азотной кислоты, соды.

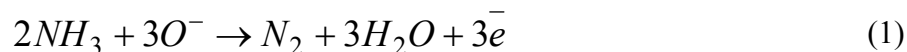
Наличие аммиака в выдыхаемом воздухе является биомаркером ряда заболеваний. В частности, появление в желудочно-кишечном тракте грамотрицательных бактерий *helicobacter pilori*, приводящих к гастритам, язвам желудка и двенадцатиперстной кишки, можно диагностировать по появлению в выдохе большого аммиака после приема раствора карбамида.

Для определения аммиака в воздухе используются сенсоры разных типов – кварцевые пьезорезонаторы, электрохимические сенсоры, различные виды кондуктометрических сенсоров, структуры типа металл-диэлектрик-полупроводник. Главным недостатком химических газовых сенсоров являются их низкая селективность, в результате чего аммиак трудноотличим от других газов-восстановителей (монооксида углерода, водорода, сероводорода). Вторым недостатком сенсоров является дрейф показаний, который может быть вызван как процессами сорбции или десорбции, так и изменением структуры поверхности в ходе измерений. Проблему дрейфа показаний обычно пытаются преодолеть, помещая сенсор поочередно в исследуемую среду и в эталонную, но это сопряжено со значительными техническими трудностями. Третий недостаток – побочные химические процессы, позволяющие аммиаку превращаться в оксиды азота, что приводит к появлению на поверхности сенсора сильных окислителей [1,2].

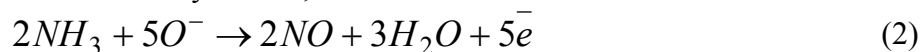
Таким образом, создание сенсорных устройств, позволяющих определять аммиак в воздухе с высокой селективностью и стабильностью, является актуальной задачей химической технологии. В некоторых случаях селективность анализа удавалось повысить за счет использования микрореактора [3].

Теоретическая часть

На поверхности полупроводникового сенсора молекулы аммиака хемосорбируются и окисляются находящимися там анионами кислорода (O_2^- , O^- или O^{2-}):



Добавки благородных металлов позволяют хемосорбированным молекулам аммиака окисляться не до молекул азота, а до оксидов азота:



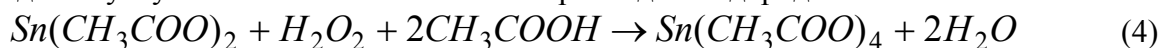
Оксиды азота являются сильными окислителями, поэтому общий сигнал сенсора является алгебраической суммой донорного отклика аммиака, приводящего к снижению электрического сопротивления, и акцепторного отклика оксидов азота, приводящего к повышению сопротивления. Как следствие, результирующий отклик оказывается небольшим. Однако процессы (2) и (3) могут быть использованы для повышения селективности анализа, если их проводить в той же реакционной камере (микрореакторе) с использованием специального конвертера.

Эксперимент

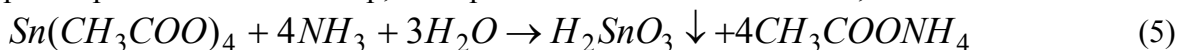
Получение нанопорошка диоксида олова.

Для формирования газочувствительного слоя сенсора был получен конденсационным методом порошок диоксида олова с размером зерен 3-8 нм. Для

этого использовался химически чистый ацетат олова (+2), который растворялся в ледяной уксусной кислоте и окислялся пероксидом водорода:



К полученному раствору ацетата олова (+4) добавляли по каплям 25 %-ный раствор аммиака до тех пор, пока pH не достигала величины 4,5:



Оловянную кислоту выделяли центрифугированием, просушивали и прокаливали до образования диоксида олова:



Получение газочувствительного слоя сенсора.

Для улучшения сенсорных свойств в нанодисперсный SnO_2 вносили добавки. Для этого порошок пропитывали растворами допантов, в качестве которых использовали нитрат меди (+2) (кат. № 13778-31-9 Sigma-Aldrich group) и тетрахлоораурат (+3) водорода (кат. № 13453-07-1 Sigma-Aldrich group). Порошок, включающий диоксид олова и допанты, смешивали с наполнителем в агатовой ступке для получения пасты. В качестве связующих веществ использовали этиленгликоль (кат. № 107-21-1 Sigma-Aldrich group).

Пасту наносили на специальную подложку, включающую два платиновых электрода, нанесенных на поверхность оксида алюминия. Подложка также содержала платиновую дорожку, использующуюся в качестве нагревателя. Отжиг подложки с нанесенной на нее пастой проводили в атмосфере воздуха в муфельной трубчатой печи (ПТК 1/2-40). Для этого подложку с чувствительным слоем нагревали до 700 °С, затем охлаждали до 450 °С и выдерживали при этой температуре в течение 1 часа. В процессе отжига происходило формирование трехмерной структуры диоксида олова и выгорание органического наполнителя. Полученный сенсор на основе SnO_2 содержал также 2 % оксида никеля (+2) и 2 % золота.

Создание устройства, включающего сенсор и конвертер.

Конвертер, позволяющий превращать аммиак в оксиды азота, был изготовлен из подложки на основе оксида алюминия с платиновым нагревателем. На подложку была нанесена паста, содержащая SnO_2 , с добавками палладия (3 %) и платины (1 %), после чего подложка с пастой отжигалась при 700 °С.

Сенсор и конвертер были припаяны к корпусу ТО-8 (рис. 1) и помещены в металлическую газовую камеру объемом 0,67 см³, имеющую отверстие диаметром 2 мм для связи с внешней средой.

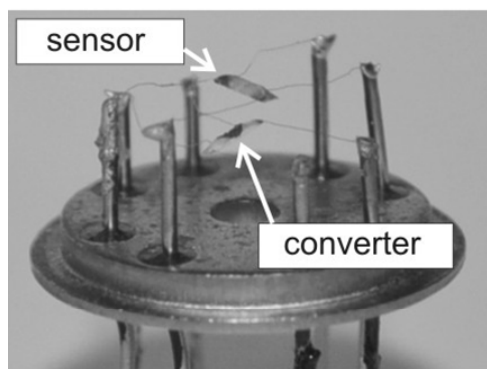


Рис. 1. Фотография микрореактора, включающего сенсор и конвертер, находящихся на корпусе ТО-8. Крышка снята.

Определение аммиака в воздухе.

Сенсор находился при стационарной рабочей температуре 250 °С. Температура конвертера периодически менялась. При включении тока нагреватель обеспечивал быстрый (менее одной секунды) разогрев конвертера до температуры 350°С, при выключении происходило охлаждение конвертера до комнатной температуры. Периоды нагревания конвертера отмечены стрелками на рис. 2, показывающем зависимость сопротивления сенсора от времени.

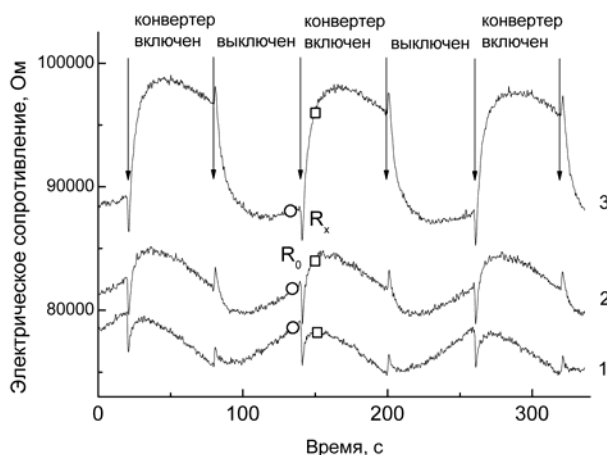


Рис. 2. Зависимость сопротивления сенсора от времени при включении и выключении конвертера

В атмосфере воздуха (кривая 1) включение конвертера приводит к небольшому снижению электрического сопротивления, связанному, по-видимому с тепловыми потоками от конвертера к сенсору. На кривой 2 показано изменение сопротивления сенсора в присутствии 4,5 ppm аммиака. При нагревании конвертера на нем происходят процессы каталитического окисления аммиака до оксидов азота (2) и (3), которые диффундируют к поверхности сенсора и сорбируются на его поверхности. Оксиды азота являются сильными окислителями (особенно NO_2), они забирают электроны у полупроводника n-типа, в результате чего его сопротивление повышается ($R_x > R_0$). После выключения конвертера оксиды азота постепенно покидают пространство микрореактора, а на их место поступает аммиак. Аммиак является восстановителем, он в процессе окисления (1) отдает свои электроны полупроводнику n-типа, в результате чего его сопротивление понижается. Изменение сопротивление сенсора при включении и выключении конвертера увеличивается при повышении концентрации аммиака до 9 ppm (кривая 3 на рисунке 2).

Обычно аналитический сигнал сенсора представляет собой относительную разность сопротивлений сенсора в анализируемой и в эталонной атмосфере. Однако замена исследуемой атмосферы на эталонную является весьма трудоемким процессом. В данной работе в качестве аналитического сигнала использовалась относительная разность показаний сенсора за 5 секунд до включения нагрева конвертера R_0 и спустя 15 секунд после R_x (рис. 2):

$$G = \frac{R_x - R_0}{R_0} \quad (7)$$

На рис. 3 показана градуировочная кривая устройства, включающего сенсор и конвертер при определении аммиака в воздухе.

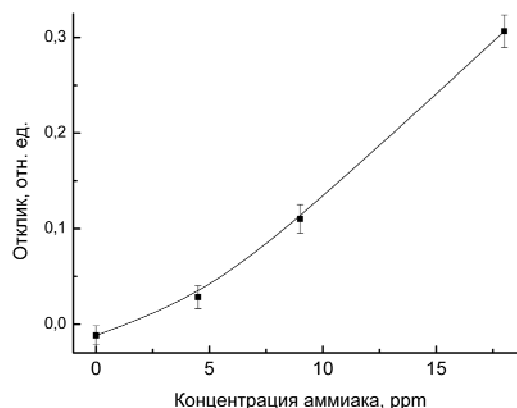


Рис. 3. Градуировочная кривая определения аммиака в атмосфере полупроводниковым сенсором с микрореактором

Обсуждение результатов и выводы

Как указывалось выше, главным недостатком химических сенсоров является их низкая селективность [4]. В частности, полупроводниковые металлоксидные сенсоры показывают сходное поведение при определении различных газ-восстановителей. Отличительной особенностью аммиака является его способность каталитически окисляться с образованием сильных окислителей – оксидов азота. В предлагаемом устройстве эта особенность аммиака использована для его селективного определения, поскольку остальные восстановители (исключая некоторые производные аммиака) не способны превращаться в окислители в подобных условиях.

Вторым недостатком большинства химических сенсоров, включая кондуктометрические, является нестабильность, связанная с дрейфом показаний. В предлагаемом устройстве сравниваются результаты, полученные на протяжении всего 20 секунд, когда возможный дрейф показаний минимален. Таким образом, нам удалось добиться существенного повышения стабильности без существенного усложнения конструкции прибора.

Список литературы

1. Каттралл Р.В. Химические сенсоры / М.: Научный мир. 2000. С.509.
2. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры / М.: Техносфера. 2005. С.336.
3. Becker T., Muhlberger S., Bosch-v.Braunmuhl et al. Gas mixture analysis using silicon micro-reactor systems // Journal of Microelectromechanical Systems. 2000. V. 9, N 4. P. 478.
4. Звягин А.А., Корчагина С.Н., Шапошник А.В., Назаренко Н.И., Шапошник Д.А. Сорбционные процессы на поверхности химических сенсоров при определении ацетона // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. С. 819-821.

Шапошник Алексей Владимирович – профессор, заведующий кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж, тел.(4732) 53-76-78

Звягин Алексей Алексеевич – ассистент кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

Корчагина Светлана Николаевна – аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

Рябцев Станислав Викторович – заведующий лабораторией, Воронежский государственный университет, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронеж

Шапошник Дмитрий Алексеевич – аспирант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Shaposhnik Alexey V. – professor, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh, e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com

Zviagin Alexey A. – postdoctoral research fellow, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh, e-mail: a.a.zviagin@rambler.com

Korchagina Svetlana N. – postgraduate student, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

Ryabtsev Stanislav V. – head of laboratory, Voronezh State University, chair of solid state physics and nanostructures, Voronezh

Shaposhnik Dmitriy A. – postgraduate student, chair of analytic chemistry, Voronezh State University, Voronezh