

---

УДК 541.183

## Определение формальдегида в воздухе полупроводниковыми газовыми сенсорами

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

*Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж*

Шапошник Д.А., Аминов О.М.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Сергеенко А.И.

*Технопарк «Содружество», Воронеж*

Поступила в редакцию 31.05.2010 г.

---

### Аннотация

В работе для определения формальдегида использовали полупроводниковые сенсоры на основе мелкодисперсного SnO<sub>2</sub>, с добавками палладия, платины и без добавок. Легирование SnO<sub>2</sub> катализаторами позволяет увеличить отклик сенсора примерно в 10 раз. Для повышения чувствительности и селективности наряду со стационарными температурными режимами использовались также нестационарные режимы.

**Ключевые слова:** формальдегид, наноматериал, газочувствительный слой, полупроводниковые металлоксидные сенсоры, чувствительность, предел обнаружения

In this paper to determine the formaldehyde used semiconductor sensors based on SnO<sub>2</sub>, with the addition of palladium and platinum. Doping SnO<sub>2</sub> catalysts can increase the response of the sensor is about 10. To improve the sensitivity and selectivity, along with stationary temperature were also used transient regimes.

**Keywords:** formaldehyde, nanomaterial, gas-sensitive layer, metal-semiconductor sensors, sensitivity, detection limit

---

### Введение

Формальдегид - одно из наиболее распространенных органических соединений. Его широко применяют в бумажной и в кожевенной отраслях промышленности, а также при производстве взрывчатых веществ, синтетических каучуков и резины.

Высокая химическая активность формальдегида обуславливает его токсичное действие на организм человека. Газообразный формальдегид обладает резким запахом, раздражает слизистые оболочки даже при незначительной концентрации (порядка 20 млн<sup>-1</sup>). Максимально допустимая концентрация формальдегида в воздухе рабочей зоны составляет 10 млн<sup>-1</sup>, или 0,012 мг на 1 л [1].

Смеси, содержащие от 7 до 72 % формальдегида в воздухе, взрывоопасны. Температура воспламенения таких смесей 300 °С.

В связи с высокой токсичностью формальдегида, а также взрывоопасностью его смесей, требуется контролировать содержание формальдегида в воздухе лабораторий, заводских цехов, больниц, а также других помещений, в которых он может использоваться.

---

Для определения формальдегида используют фотоэлектроколориметрию, полярографию и титриметрию. В последнее время рассматривается возможность применения химических газовых сенсоров. Основными преимуществами химических сенсоров являются малые размеры, высокая чувствительность, простота эксплуатации. Особое распространение получили полупроводниковые сенсоры, обладающие высокой стабильностью и чувствительностью по сравнению с термокаталитическими и пьезокварцевыми [2-5].

## Эксперимент

### Создание газочувствительного слоя

Для создания газочувствительного слоя (ГЧС) использовали высокодисперсный материал  $\text{SnO}_2$  (рис 1), полученный из ацетата олова (+2) золь-гель методом [6-7]. Для увеличения отклика сенсора ГЧС  $\text{SnO}_2$  модифицировали добавлением катализаторов Pd, Pt, Pd+Pt. Импрегнирование катализаторами проводили путем тщательного перемешивания нанопорошка с водными растворами нитрат-аммонийных комплексных солей платины и палладия. После предварительного просушивания при 80 °С пропитанный порошок отжигали при 500 °С, в течение 3 часов, при этом происходит восстановление металлов, и на поверхности нанопорошка формируются кристаллы катализатора. Для создания ГЧС полученный порошок тщательно перемешивали с этиленгликолем, наносили на стандартную подложку и отжигали при 700 °С в течение 15 минут (рис 2). После этого подложку со сформированным газочувствительным слоем припаивали к корпусу ТО-8.

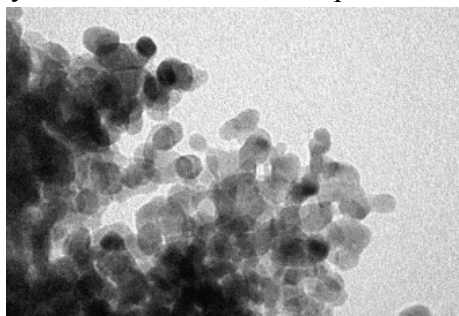


Рис. 1. Изображение  $\text{SnO}_2$  размер частиц порядка 1 нм

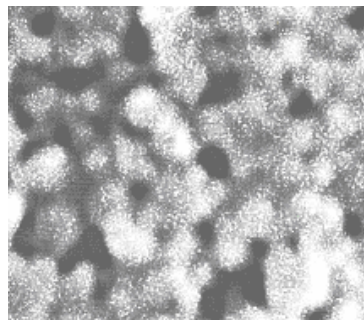


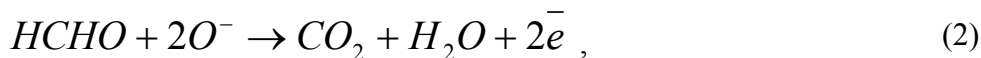
Рис. 2. Изображение поверхности  $\text{SnO}_2$  с добавлением катализатора

*Методика измерений.* Отклик сенсора определяли по относительному изменению сопротивления ГЧС до и после напуска аналита. Эксперимент проводили в проточном режиме с помощью специально разработанной установки, соединенной с компьютером. Установка включала выполненную из политетрафторэтилена газовую камеру с сенсором, а также электронные блоки, управляющие температурой сенсора и регистрирующие его электрическое сопротивление. Программное обеспечение позволяло выводить на монитор в режиме *on-line* электрическое сопротивление сенсора, записывать эти значения в виде файлов и обрабатывать. Для создания газовых смесей использовали установку «Микрогаз-Ф-12» с источником микропотока формальдегида. При стационарных условиях температура сенсора не менялась и составила 350 °С. Нестационарные условия (импульсы) представляли собой поочередный нагрев до 450 °С (3 с) и дальнейшее охлаждение до 100 °С (12 с) [8].

При работе сенсора в атмосфере чистого воздуха на его поверхности происходит восстановление кислорода:



При этом происходит увеличение сопротивления полупроводникового материала. Попадая на поверхность ГЧС, формальдегид окисляется анионом кислорода:



выделяющиеся при этом электроны увеличивают электропроводность ГЧС.

Отклик сенсора  $S$  определяли как относительную разность электропроводностей ГЧС (для нестационарного режима оценивали сопротивление слоя на 14-й секунде цикла, т.е. при минимальной температуре подложки):

$$S = \frac{\sigma_x - \sigma_0}{\sigma_0} , \quad (3)$$

где  $\sigma_x$  - электропроводность в исследуемой среде,  $\sigma_0$  - электропроводность в эталонной среде (в воздухе).

Чувствительность сенсора определяли в виде отношения отклика сенсора, рассчитанного по формуле и выраженного в относительных единицах, к концентрации аналита, представляющей собой объемную долю его паров, выраженную в  $\text{млн}^{-1}$ . Расчет предела обнаружения связан с оценкой относительной разницы дрейфа электропроводности в эталонной среде, также рассчитанной по формуле. Предполагалось, что при концентрации аналита, соответствующей пределу обнаружения, аналитический сигнал превышал дрейф электропроводности в 3 раза.

В работе для определения формальдегида использованы металлоксидные сенсоры с газочувствительными слоями различного состава (табл.1):

- 1)  $\text{SnO}_2 + 3\% \text{Pd}$ ,
- 2)  $\text{SnO}_2 + 2\% \text{Pt} + 2\% \text{Pd}$ ,
- 3)  $\text{SnO}_2 + 3\% \text{Pt}$ .

На рис. 3 показаны температурные зависимости сопротивления ГЧС на основе  $\text{SnO}_2 + 3\% \text{Pd}$  при определении формальдегида различных концентраций в воздухе.

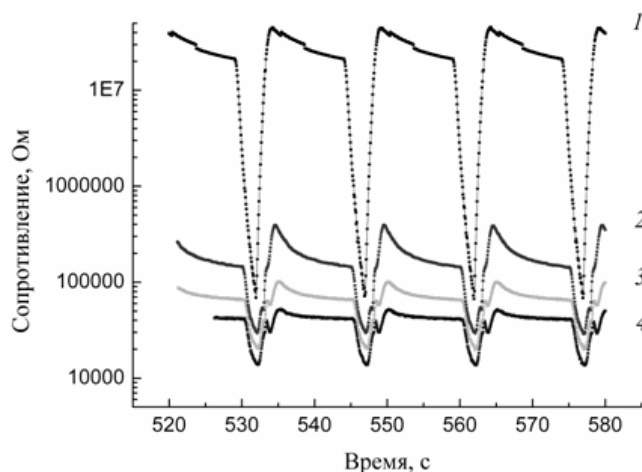


Рис. 3. Зависимость электропроводности сенсора  $\text{SnO}_2 + 3\% \text{Pd}$  от времени в течение 3 циклов по 15 с. 1 – воздух, 2 –  $10 \text{ млн}^{-1}$ , 3 –  $30 \text{ млн}^{-1}$ , 4 –  $100 \text{ млн}^{-1}$

Добавление к воздуху формальдегида приводит к понижению сопротивления ГЧС и меняет форму зависимости электропроводности сенсора от температуры – на кривой появляются дополнительные пики. Характер кинетической кривой

определяется процессами хемосорбции кислорода и формальдегида, а также процессами десорбции продуктов химического взаимодействия (2).

На рис. 4 показаны градуировочные графики сенсоров при определении формальдегида в воздухе.

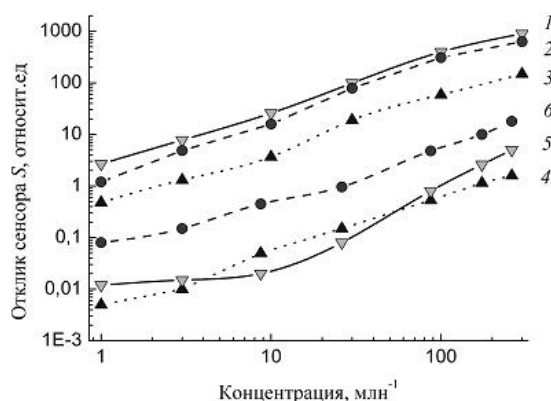


Рис.4. Градуировочные зависимости откликов сенсора при изменении концентрации формальдегида в воздухе: нестационарные условия 1)  $\text{SnO}_2+3\%\text{Pd}$ , 2)  $\text{SnO}_2+2\%\text{Pt}+2\%\text{Pd}$ , 3)  $\text{SnO}_2+3\%\text{Pt}$ ; стационарные условия 4)  $\text{SnO}_2+3\%\text{Pt}$ , 5)  $\text{SnO}_2+3\%\text{Pd}$ , 6)  $\text{SnO}_2+2\%\text{Pt}+2\%\text{Pd}$

Использование температурной модуляции позволило увеличить отклики сенсоров и снизить пределы обнаружения формальдегида (табл.1).

Таблица 1. Чувствительность и пределы обнаружения\* металлоксидных полупроводниковых сенсоров при определении формальдегида

Вид сенсора, режим работы	Чувствительность, отн.ед./млн <sup>-1</sup>	Предел обнаружения, млн <sup>-1</sup>
$\text{SnO}_2$ (стационар)	$0,003\pm 0,001$	112,5
$\text{SnO}_2/\text{Pd}$ (импульсы)	$2,59\pm 0,31$	<1
$\text{SnO}_2/\text{Pd}$ (стационар)	$0,019\pm 0,02$	11,8
$\text{SnO}_2/\text{Pt}$ (импульсы)	$0,370\pm 0,01$	<1
$\text{SnO}_2/\text{Pt}$ (стационар)	$0,006\pm 0,002$	37,5
$\text{SnO}_2/(\text{Pd}+\text{Pt})$ (импульсы)	$1,59\pm 0,19$	<1
$\text{SnO}_2/(\text{Pd}+\text{Pt})$ (стационар)	$0,069\pm 0,013$	3,2

\*Примечание. В связи с трудностью создания сертифицированных газовых смесей с концентрацией аналита менее 1 млн<sup>-1</sup> концентраций аналита может быть сравнима с погрешностью метода анализа.

## Заключение

Применение термомодуляции позволило увеличить чувствительность сенсоров и снизить предел обнаружения формальдегида. Сенсор на основе диоксида олова с добавлением палладия в импульсном режиме позволяет определять концентрации формальдегида в воздухе менее 1 млн<sup>-1</sup>.

## Список литературы

1. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. Москва: 1991.
2. Каттралл Р.В. Химические сенсоры / М.: Научный мир. 2000. С.509.
3. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры / М.: Техносфера. 2005. С.336.
4. Белкова Г.В. Диссертация на соискание ученой степени канд. хим.наук. Москва: ИХФ им. Л.Я. Карпова, 2009.116с.
5. Кудинов Д.С. Диссертация на соискание ученой степени канд. хим.наук. Краснодар: КубГУ, 2005.150с.
6. Pavelko R.G., Vasiliev A.A., Vilanova X., Sevastyanov V.G. Long-term stability of SnO<sub>2</sub> gas sensors//Sens. and Actuators. 2008. B.137. P.637–643.
7. Звягин А.А., Васильев А.А., Корчагина С.Н., Шапошник А.В., Шапошник Д.А.. Получение высокодисперсного материала на основе диоксида олова для создания газочувствительного слоя сенсора / Материалы 7 Всероссийской конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)». Воронеж.2009, 142-143 с.
8. Шапошник А.В., Звягин А.А., Васильев А.А., Рябцев С.В., Шапошник Д.А., Назаренко И.Н. Определение оптимальных температурных режимов работы полупроводниковых сенсоров//Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8, Вып.3. С. 501-505.

**Звягин Алексей Алексеевич** – аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж, тел.(4732) 53-76-78

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

**Мешкова Наталья Леонидовна** – аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

**Шапошник Алексей Владимирович** – профессор, заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

**Шапошник Дмитрий Алексеевич** – аспирант, Воронежский государственный университет, тел. (4732) 53-76-78

**Аминов Олег Максимович** – Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

**Сергиенко Анатолий Иванович** – Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

**Zviagin Alexey A.** – postgraduate student, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh, e-mail: [a.a.zviagin@rambler.com](mailto:a.a.zviagin@rambler.com)

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

**Meshkova Natalya L.** – postgraduate student, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

**Shaposhnik Alexey V.** – professor, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh,

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

**Aminov Oleg M.** – Voronezh State Agrarian University, chair of chemistry, Voronezh

**Sergienko Anatouliy** – Voronezh State Agrarian University, chair of chemistry, Voronezh