

УДК 543.81/817: 543.068.53

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПЛІВКОВИХ СЕНСОРІВ ЧУТЛИВИХ ДО ПАРІВ АЛІФАТИЧНИХ АМІНІВ

Ляшин Я.Є., Студеняк Я.І.

Ужгородський національний університет, 88000, м.Ужгород, вул Підгірна 46

Сполуки класу амінів широко розповсюджені в природі і техніці. Вони слугують індикаторами забруднення навколишнього середовища. Більшість сполук цього класу є токсичними, в зв'язку з чим виникає необхідність контролю за їх вмістом у різних об'єктах.

Наявні на даний час методи визначення амінів є трудомісткими, потребують складного та дорогого обладнання і не дозволяють проводити аналіз у польових умовах [1-3].

Розробка оптичних сенсорів на леткі аліфатичні аміни може значно спростити та здешевити процедуру аналізу, проводити скрінінг та масовий, експресний аналіз у польових умовах.

Для дослідження нами було обрано оптичні сенсори, так як вони характеризуються низкою переваг:

- 1) це можливість одержання як інструментального так і візуального сигналу;
- 2) відсутність електромагнітних перешкод;
- 3) зручність інсталяції до сучасних оптиковолоконних систем комунікацій;
- 4) відносна дешевизна та простота експлуатації;
- 5) придатність для автоматизованих систем постійного контролю стану об'єкта аналізу;
- 6) можливість мініатюризації та створення полісенсорних систем на чіпі.

На сьогодні відомі декілька оптичних сенсорів для визначення амінів, проте вони володіють рядом недоліків: обмеженою селективністю [4-5], малим часом життя і дрейфом сигналу при збільшенні часу експлуатації.

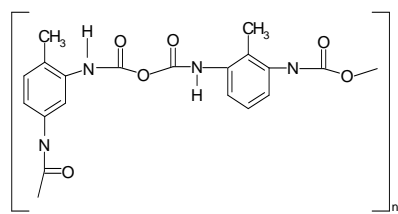
У попередній роботі [6] нами було вивчено поведінку деяких систем „органічний полімер – сульфоталейнових барвник – пари триетиламіну” з метою одержання чутливих елементів оптичних сенсорів і з'ясовано, що

вирішальним фактором, який впливає на властивості чутливих елементів є природа матриці. В зв'язку із цим нами проведено дослідження інших матричних матеріалів.

Експериментальна частина

У роботі використали перегонаний триетиламін (ТЕА), вихідний 0,1 М розчин якого готували розведенням точної наважки дистильованою водою. Розчини менших концентрацій готували послідовним розведенням вихідного. У якості хромофорного реагенту досліджено сульфоталейнові барвники - бромксиленоловий синій, бромтимоловий синій, бромкрезоловий зелений марки “ч.д.а”. Для досліджень використовували комерційні препарати полістиролу, триацетилцелюлози, етилцелюлози, полівінілхлорид, полівінілацетат, політолуїлідендізоціанат (“Chemodur”). Кополімери стиролу і малейнового ангідриду і його похідні синтезували згідно методики [7]. Як пластифікатори використовували дибутилфталат (ДФФ), трикрезилфосфат (ТКФ), о-нітрофенілоктиловий ефір (НФФЕ), гліцерин (Гліц) і трибутилцитрат (ТБЦ). Використані в роботі полімери і кополімери подані в таблиці 1. При виготовленні плівок ЧЕ використовували 1%-ні розчини полімерів в органічних розчинниках (етанол, бутанол, хлороформ, діоксан, ацетон, бутилацетат). Для чого відбирали у пробірку 0,1 мл розчину полімера, додавали 0,9 мл відповідного розчинника, 0,28 мл індикатора у тому ж розчиннику (концентрація 6×10^{-2} моль/л) і порцію пластифікатора. Для етилцелюлози готували ще плівки такого складу: зважували 0,02 г полімера, розчиняли в 1 мл розчинника і додавали 1 каплю пластифікатора. Після додавання кожного компоненту суміш ретельно перемішували

Таблиця 1. Полімери досліджені в якості матриць чутливих елементів оптичних сенсорів.

Назва	Абревіатура	Формула
Полівінілхлорид	ПВХ	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$
Триацетилцелюлоза	ТАЦ	$(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3)_n$
Етилцелюлоза	ЕтЦ	$(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)_n$
Політолулідендіізоціанат	ПТІЦ	
Поліметилметакрилат	ПММА	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$
2-Полівінілпіридин	2-ПВП	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Pyridine ring} \end{array} \right]_n$
4-Полівінілпіридин	4-ПВП	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Pyridine ring} \end{array} \right]_n$
Кополімер стиролу і малеїнового ангідриду	С-МА	$\left[\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{Ph} \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$
Кополімер стиролу і малеїнового ангідриду модифікований циклогексаноном	С-МА-ЦГС	
Кополімер стиролу і малеїнового ангідриду модифікований бензиловим спиртом	С-МА-БС	

Порцію отриманого розчину виливали на скляну пластинку і сушили на повітрі.

Відгук чутливих елементів оптичних сенсорів вимірювали на приладах ЛМФ і КФК-2. методом аналізу парової фази над розчином (рис. 1). У кювету вносили 1 мл розчину триетиламіну, що містив 17% об. висолувача (40%-ний КОН). В цю ж кювету поміщали скляну пластинку з нанесеною на неї сенсорною плівкою і вимірювали оптичну густину або пропускання плівки. Час відгуку і час релаксації фіксували за допомогою секундоміра або реєструючого самописця.

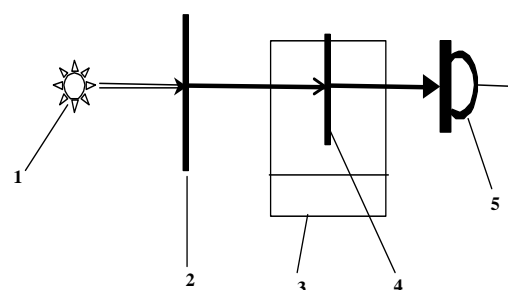


Рис.1. Схема вимірювання відгуку чутливих елементів оптичних сенсорів: 1 – джерело світла; 2 – світлофільтр; 3 – кювета з розчином аміну; 4 – чутливий елемент; 5 – детектор.

Одержані результати та їх обговорення

Критерії вибору барвників сформульовані в попередній роботі [6].

На основі попередніх досліджень [6] нами було відібрано ряд композиційних матеріалів, чутливих до парів триетиламіну і було досліджено їх відгук як чутливих елементів оптичних сенсорів. Для характеристики відгуку було обрано: час відгуку чутливого елемента, нахил калібрувального графіка V (який характеризує чутливість елемента) та S . Одержані дані наведено в таблиці 3.

Таблиця 3. Характеристики відгуку ЧЕ.

Полімер	Пластифікатор	t, хв	S	V, л/моль
4-ПВП	НФОЕ	8	0,013	4,3
4-ПВП	Гліц	9	0,021	30,4
2-ПВП	НФОЕ	9	0,019	24,7
ПММА	ДБФ	9	0,009	25,8
ПТЦ	НФОЕ	10	0,014	26,1
ТАЦ	НФОЕ	11*	0,033	51,1
ЕтЦ	ДБФ	12	0,031	94,0
4-ПВП	ТБЦ	12	0,015	7,4
С-МА	НФОЕ	13	0,017	59,3
ПВХ	НФОЕ	14	0,021	42,1
ПТЦ	ТКФ	14	0,013	2,7
ПТЦ	ТБЦ	14	0,037	4,4
С-МА-БС	ТБЦ	14	0,057	20,1
С-МА-ЦГС	НФОЕ	17	0,058	120,7
С-МА-ЦГС	ТБЦ	30	0,052	82,4
С-МА-БС	НФОЕ	30	0,101	104,5

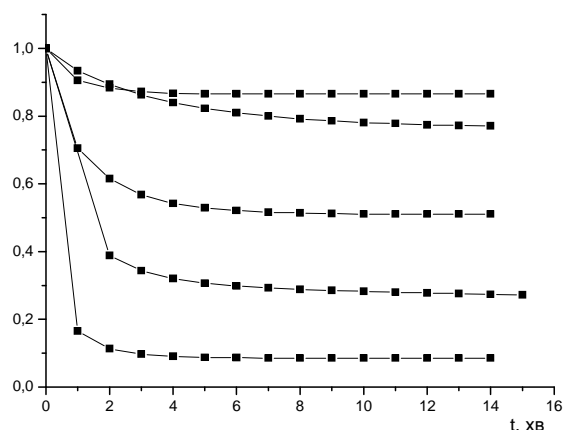
Із значень V видно, що найбільш чутливими є матеріали на основі систем С-МА-ЦГС-НФОЕ, С-МА-БС-НФОЕ, етилцелюлоза-ДБФ, С-МА-ЦГС-ТБЦ. При цьому найменшим часом відгуку характеризується матеріал на основі системи етилцелюлоза-ДБФ. Крім того, він є механічно стійким і довговічним. Тому він був обраний нами для подальших досліджень.

Було вивчено кінетику відгуку даного матеріалу на пари триетиламіну при аналізі пари над розчином (рис.2) Вивчено процес релаксації ЧЕ - час повернення сигналу до початкового значення у відсутності аналіту. Дані наведені у таблиці 4.

Як видно з таблиці 4 кращою оборотністю володіє система етилцелюлоза-ДБФ, яку в подальшому було використано для розробки методики визначення триетиламіну в модельних розчинах..

Таблиця 4. Час повернення сигналу до початкового значення у відсутності аналіту.

Матеріал			Пласт.	$t_{\text{релакс}}, \text{с}$
а	в	с		
Етилцелюлоза			ДБФ	17
С	МА	БС	НФОЕ	46
С	МА	БС	ТБЦ	55
4-ПВП	БКС		НФОЕ	68
ПТЦ			ТКФ	73
2-ПВП	БКС		НФОЕ	97
С	МА		НФОЕ	100
ПТЦ			НФОЕ	113
ТАЦ			НФОЕ	120
С	МА	ЦГС	НФОЕ	176
4-ПВП	БКС		Гліц	267
ПВХ			НФОЕ	300
ПВА			ДБФ	335
С	МА	ЦГС	ТБЦ	377
ПС			ДБФ	433
ПММА			ДБФ	570

Рис.2. Кінетичні залежності відгуку чутливого елемента сенсора на основі системи етилцелюлоза-дибутилфталат при різних концентраціях триетиламіну ($t=18^\circ\text{C}$). 1-холостий дослід; $2\cdot 10^{-3}\text{M}$; $3\cdot 2\cdot 10^{-3}\text{M}$; $4\cdot 4\cdot 10^{-3}\text{M}$; $5\cdot 8\cdot 10^{-3}\text{M}$.

Градувальний графік визначення триетиламіну подано на рис. 2.

За звичайних умов визначенню заважають аміак, первинні і вторинні аміни, проте їх вплив усувається введенням формаліну.

Модельні розчини готували змішуванням відповідних компонентів та ТЕА, додавали надлишок формаліну.

Отримані результати характеризуються правильністю та хорошою відтворюваністю $S_r=0,03-0,08$ ($n=5$, $P=0,95$).

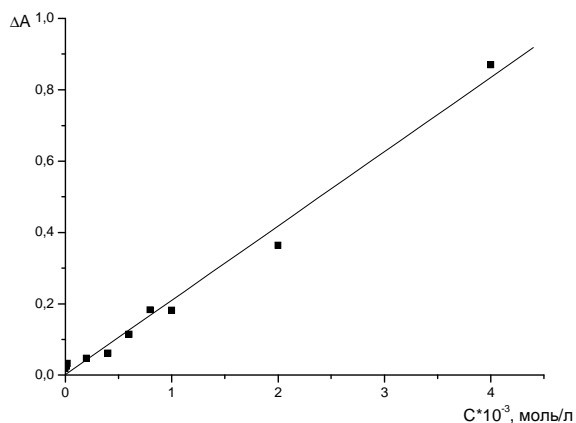


Рис. 3. Градувальний графік визначення триетиламіну у водних розчинах (ЧЕ на основі системи етилцелюлоза-ДБФ).

Висновки

Вивчено ряд композиційних матеріалів щодо їх застосування як чутливих елементів оптичних сенсорів на леткі аліфатичні аміни. На основі вивчених матеріалів показано можливість визначення летких третинних аліфатичних амінів в присутності аміаку, первинних і вторинних амінів, слабких основ.

Література

1. G.A. Mills, V. Walker, H Mughal. Quantitative Determination Trimethylamine in Urine by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.-2002.-V.29, N3.-p. 519-525.
2. H. Kataoka, S Shindoh, M.Makita. Determination of Secondary Amines in Various Foods by Gas Chromatography with Flame Photometric Detection. //Journal of Chromatography A.-1995.-V695,N1.-p. 142-148.
3. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. М: Мир, 1987.-462 с.
4. Narayanswamy R., Wolfbeis O.S. Optical Sensors: Industrial, Environmental and Diagnostic Applications. Berlin: Springer, 2004.-421 p.
5. Mohr G.J. Tailoring the sensitivity and spectral properties of a chromoreactand for the detection of amines and alcohols// Analitica Chimica Acta.-2004.-V508.-p. 233-237.
6. Ляшин Я.Е., Студеняк Я.І., Базель Я.Р. Розробка оптичних плівкових сенсорів чутливих до парів аліфатичних амінів.//Науковий Вісник УжНУ, серія "Хімія".-2007.- с. 66-71.
7. Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М.: Химия, 1976.-256 с.
8. Бишоп Э. Индикаторы в 2 т, т.1. М.: Мир, 1976.- 496 с.

MATERIALS FOR FILM SENSORS SENSITIVE TO ALIPHATIC AMINE VAPOURS

Lyashin Ya.E, Studenyak Ya.I.

Application of a number of composite materials as sensitive elements of optical sensors for aliphatic amines has been investigated. Possibility of volatile tertiary amines determination in presence of ammonia, primary and secondary amines on the basis of investigated materials has been shown.