

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ДАТЧИК ДЛЯ ИНТЕГРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ В ФОРМАТЕ «ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС» В РЕЖИМЕ МОНИТОРИНГА

В.М. Ганшин

el-02@mail.ru

А.Н. Доронин

В.П. Луковцев

Н.В. Луковцева

niluk51@mail.ru

В.А. Семенова

valentann@yandex.ru

И.С. Кубанцев

**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Российская Федерация**

Аннотация

Разработан электрохимический датчик для интегрального определения токсичных веществ в воздушной среде методом мультисенсорной инверсионной вольтамперометрии, обеспечивающий аналитические исследования при их малой концентрации. В датчике использована электрохимическая тест-система — раствор, содержащий набор катионов металлов, образующих комплексные соединения с анализируемыми веществами. В связи с этим мультисенсорный анализ не требует применения нескольких селективных электродов. Анализ проведен на единичном электроде, а роль каждого сенсора выполняют металлы тест-системы. Исследования показали, что круг токсичных веществ, вызывающих информативную реакцию тест-системы, широк, поэтому ее можно использовать для определения интегральной токсичности, поскольку совместное влияние токсичных веществ на тест-систему приводит к увеличению изменения получаемых вольтамперограмм по сравнению с исходной. Малое время снятия вольтамперограмм позволяет проводить измерения с интервалом 20 с. Таким образом, реализован режим мониторинга. Представлена принципиальная схема датчика, конструктивные особенности которого обеспечивают режим мониторинга в формате «электронный нос». Разработанное программное обеспечение реализует алгоритм проведения мониторинга и выдачу результата в автоматизированном режиме

Ключевые слова

«Электронный нос», токсичные вещества, тест-система, электрохимический датчик

Поступила в редакцию 07.02.2017

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017

Введение. В связи с ухудшающейся экологической обстановкой, особенно в городах, контроль воздуха на наличие в нем токсичных веществ приобретает с каждым годом все более важное значение. Для надежного мониторинга токсич-

ных веществ (ТВ) в реальных условиях необходимы портативные, недорогие и простые в эксплуатации приборы. Определение ТВ в воздухе осложняется тем, что их опасные концентрации, как правило, имеют крайне низкие значения, в связи с чем их своевременное обнаружение весьма затруднительно. Применяемые в настоящее время методы исследования, такие как инфракрасная фурье-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия и др., являются дорогостоящими, сложными и требуют высокой квалификации оператора, что существенно затрудняет их использование во внелабораторных условиях и осложняет решение задачи непрерывного мониторинга воздушной среды [1].

Решение этой задачи возможно путем определения таких интегральных показателей, как химическое потребление кислорода, суммарное содержание фосфор-, сера-, азот- и галогенсодержащих органических соединений.

Во многих развитых странах на основе принятых законодательных актов анализ токсичности объектов окружающей среды (вода, воздух, почва и др.) предусматривает использование интегральных биотестов и биосенсоров [2, 3]. Как правило, биотесты дороги, требуют для проведения длительного времени, значительного количества анализируемого материала. Кроме того, данные тесты субъективны в оценке, так как основаны на визуальном подсчете числа погибших организмов.

Биосенсоры имеют серьезные ограничения, связанные с влиянием температуры, недостаточной стабильностью при проведении многократных измерений.

В настоящее время в анализаторах формата «электронный нос» используют сенсоры разных типов:

- масс-метрические (кварцевые и на поверхностных акустических волнах);
- полупроводниковые, использующие в качестве чувствительного элемента неорганические и органические полупроводниковые структуры;
- электрохимические (кондуктометрические, амперо- и потенциометрические, селективные электроды).

Возможно комбинированное использование сенсоров различных видов. Общим недостатком большинства современных устройств «электронный нос» является технологическая сложность создания матрицы сенсоров и связанные с этим проблемы градуировки устройств в целом. По сравнению с другими типами электрохимические сенсоры отличаются портативностью, простотой конструкции, относительно низкой стоимостью. Например, в промышленных газоанализаторах применяют амперометрические сенсоры на основные загрязняющие компоненты воздуха, такие как CO, NO, NO₂, SO₂, H₂S, Cl₂, NH₃ [4].

Основной недостаток таких сенсоров, применительно к задаче мониторинга воздуха на содержание ТВ, — их узкая селективность. Так, сенсоры на оксид азота не реагируют на пары меркаптанов, сенсор на диоксид серы нечувствителен к парам аммиака и т. д. В связи с этим сенсоры указанного типа нашли конкретные применения в контроле воздуха на тех производствах, где возникает опасность заражения воздуха заранее известными токсичными газами.

В то же время, эти сенсоры не могут быть эффективно использованы для мониторинга воздуха на содержание ненормированных ТВ различных химических классов. Решение подобной задачи требует одновременного применения большого числа сенсоров с узкой селективностью, что, учитывая огромную номенклатуру ТВ, является практически невозможным.

Материалы и методы решения задачи. В целях преодоления перечисленных недостатков авторами настоящей статьи разработан универсальный мультисенсорный электрохимический датчик с интегральной реакцией по отношению к ТВ различных химических классов.

Принципиальным отличием предлагаемого датчика от существующих является использование электрохимической тест-системы (ТС) [5, 6] в виде водного раствора, содержащего набор ионов металлов, обладающих способностью образовывать комплексные соединения с ТВ, относящимися к различным химическим классам. Ионы металлов с частично заполненными *d*-орбиталями способны к образованию комплексных соединений с серо-, фосфор-, кислород-, азот-, хлор-, бром-, фторсодержащими лигандами. Устойчивость комплексов металлов обычно изменяется в ряде $Mn < Fe < Co < Ni < Cu < Zn$. Эта последовательность связана с уменьшением ионного радиуса металла при переходе от Mn к Zn. Применение тест-системы с использованием солей этих металлов перспективно для анализа широкого класса ТВ. Таким образом, для обеспечения мультисенсорного анализа не требуется применение набора нескольких электродов, отличающихся селективностью по отношению к анализируемым ТВ различных химических классов. Аналитические исследования проводят на единичном электроде, а роль каждого сенсора выполняют металлы, составляющие тест-систему.

Результаты. Решение задачи интегрального определения ТВ в воздушной среде, в первую очередь, было связано с разработкой датчика, конструктивные особенности которого позволяют реализовать режим мониторинга окружающей воздушной среды в формате «электронный нос».

В предложенной конструкции чувствительным элементом является электродная планарная группа, содержащая хлорсеребряный электрод сравнения, а также измерительный и вспомогательный электроды из углеродного материала. Все электроды выполнены скрин-принт методом на полиамидной основе. Электродная группа снабжена выводными контактами и отделена от анализируемого воздуха газопроницаемой гидрофобной мембраной.

При создании сенсора для мониторинга воздушной среды было необходимо обеспечить наличие на поверхности планарной электродной группы постоянно обновляющегося минимального по толщине слоя ТС. С одной стороны, наличие такого слоя ТС обеспечивает эффективность воздействия воздушной среды с компонентами ТС через механизм диффузионного переноса летучих ТВ к поверхности измерительного электрода, а с другой, — возможность непрерывного опроса состояния сенсора путем последовательных во времени измерений вольт-амперограмм. Для мониторинга воздуха также необходимо, чтобы датчик функ-

ционировал длительное время. В разработанной конструкции эти задачи решены путем размещения на поверхности планарной электродной группы тонкого слоя волокнистого материала (мембраны), обеспечивающей за счет капиллярных сил продвижение ТС из емкости в зону измерительного электрода (рис. 1).

Рис. 1. Принципиальная схема датчика для проведения непрерывного мониторинга воздушных сред методом инверсионной мультисенсорной вольтамперометрии:

1 — планарная электродная группа (ВЭ — вспомогательный электрод; ИЭ — измерительный электрод; ЭС — электрод сравнения); 2 — картридж (пластиковая емкость для фонового электролита); 3 — ТС, содержащая набор ионов переходных металлов; 4 — пористая гидрофильная мембрана, обеспечивающая подачу ТС из картриджа к измерительному электроду (стрелками обозначено направление движения ТС); 5 — газопроницаемая гидрофобная полимерная мембрана, защищающая планарный электрод от пересыхания; 6 — верхняя (защитная) крышка картриджа с отверстием для обеспечения контакта измерительного электрода с контролируемым воздухом

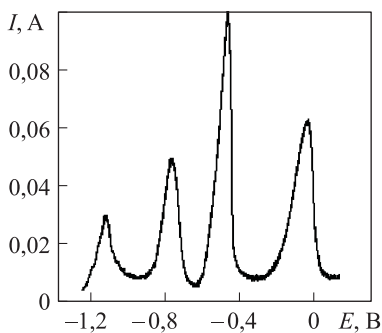
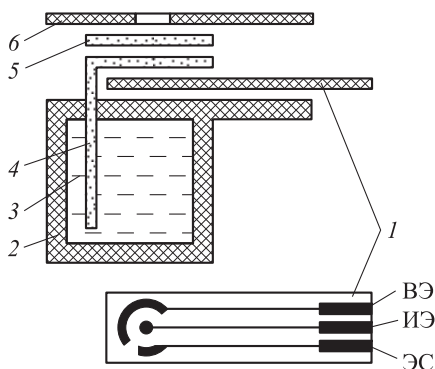


Рис. 2. Инверсионная вольтамперограмма ТС

Экспериментальные исследования, проведенные в режиме мониторинга методом мультисенсорной инверсионной вольтамперометрии с накоплением, показали, что исходные вольтамперограммы в ТС имеют характерный вид (рис. 2) и хорошо воспроизводимы.

Для получения инверсионных вольтамперограмм катодную реакцию (накопление) проводили при потенциале $-1,55$ В относительно хлорсеребряного электрода в течение 10 с. Далее следовала развертка потенциала в анодную сторону со скоростью 1 В/с до потенциала $+0,3$ В. При этом регистрировали

зависимость тока от потенциала.

Контакт датчика с ТВ различных химических классов приводит к получению вольтамперограмм, характеристики которых отличаются от исходных (рис. 3).

В качестве примера на рис. 3 показано влияние на инверсионную вольтамперограмму ТС аммиака с концентрацией $C = 217$ мг/м³, этилмеркаптана с $C = 59,7$ мг/м³ и сероводорода с $C = 3,7$ мг/м³. Подобные эксперименты были проведены и для других ТВ: трихлорметана, 4-фторанилина, н-гексана, уксусной кислоты, гептана.

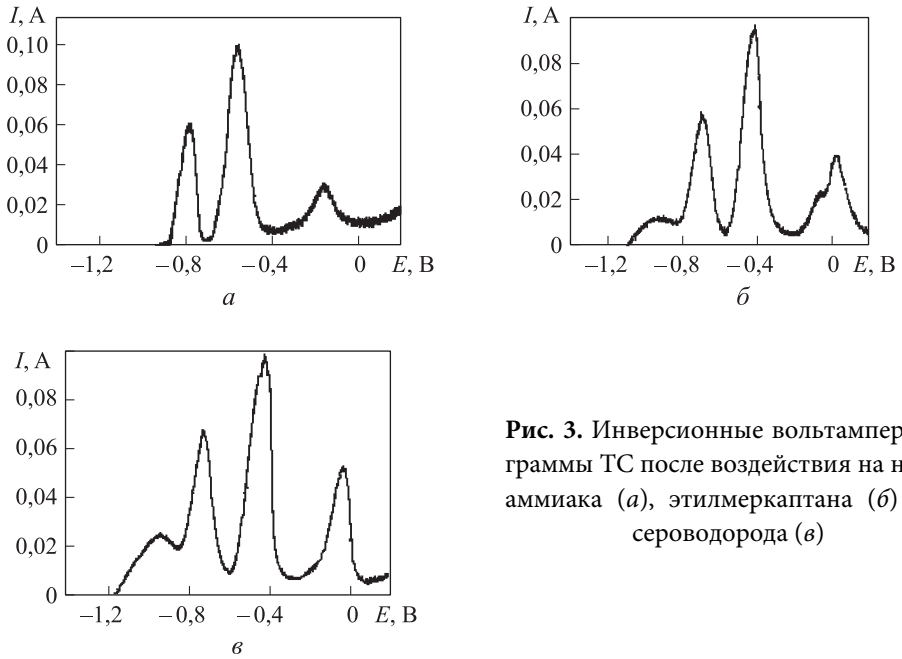


Рис. 3. Инверсионные вольтамперограммы ТС после воздействия на нее аммиака (а), этилмеркаптана (б) и сероводорода (в)

Обработку сигналов датчика осуществляли путем последовательного сравнения регистрируемых вольтамперограмм с исходной инверсионной вольтамперограммой ТС через определенные промежутки времени (в рассматриваемом случае — через 20 с). Тем самым, обеспечивается режим мониторинга воздушной среды.

Обсуждение полученных результатов. Изменения вольтамперограмм, характерные для различных классов ТВ, показали возможность проводить интегральную оценку токсичности воздушной среды при совместном присутствии в ней широкого спектра ТВ, относящихся к различным химическим классам. Это объясняется тем, что совместное влияние ТВ на ТС, связанное с образованием комплексных соединений с входящими в нее металлами, приводит к увеличению изменения получаемых инверсионных вольтамперограмм по сравнению с исходной.

Для реализации необходимых режимов работы электрохимического датчика было разработано программное обеспечение, включающее в себя обработку многомерных сигналов датчиков с использованием комплекса модулей из пакета программ «Статистика б» и других специализированных программ. Программное обеспечение имеет удобный для пользователя интерфейс, что позволяет проводить оценку интегральной токсичности в автоматизированном режиме.

Преимуществами мультисенсорного анализа органических веществ методом инверсионной вольтамперометрии являются:

1) простота формирования и высокая стабильность рабочих характеристик мультисенсорной ТС;

2) минимальное количество стадий аналитического процесса и, как следствие, простота алгоритма, малое время проведения анализа, что важно для обеспечения режима мониторинга;

3) портативность и невысокая стоимость аппаратуры.

Выводы. Разработан электрохимический датчик для интегрального определения токсичных веществ в воздушной среде методом мультисенсорной инверсионной вольтамперометрии в формате «электронный нос».

Предложен состав электрохимической ТС, содержащей набор солей переходных металлов, который обеспечивает чувствительность датчика к широкому спектру ТВ, относящихся к различным химическим классам.

Использование тонковолокнистой гидрофильной мембраны, с помощью которой на электродную группу капиллярными силами подается ТС, позволяет осуществлять многократные измерения в режиме инверсионной вольтамперометрии, что в свою очередь обеспечивает возможность проведения мониторинга воздуха на интегральное содержание ТВ в течение длительного времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ганшин В.М., Чебышев А.В., Фесенко А.В. Комплексные системы мониторинга токсикологической и экологической безопасности // Специальная техника. 1998. № 4-5. С. 2–10.
2. Данилов В.С., Ганшин В.М. Бактериальные биосенсоры с биолюминесцентным выводом информации // Сенсорные системы. 1997. Т. 12. № 1. С. 56–67.
3. Ганшин В.М., Данилов В.С. Клеточные сенсоры на основе бактериальной биолюминесценции // Сенсорные системы. 1997. Т. 11. № 3. С. 245–255.
4. ГОСТ 13320–81. Газоанализаторы промышленные автоматические. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1992. 32 с.
5. Идентификация алкалоидов методом инверсионной вольтамперометрии / В.П. Луковцев, А.Н. Доронин, Н.В. Луковцева, В.А. Семенова, В.М. Ганшин // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 7. С. 869–872.
6. Способ электрохимического мультисенсорного обнаружения и идентификации алкалоидов / В.Н. Андреев, В.М. Ганшин, А.Н. Доронин и др. Патент РФ 2375705. Опубл. 10.12.2009.

Ганшин Владимир Михайлович — канд. техн. наук, старший научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) (Российская Федерация, 119071, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4).

Доронин Анатолий Николаевич — канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) (Российская Федерация, 119071, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4).

Луковцев Вячеслав Павлович — канд. техн. наук, заведующий лабораторией Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) (Российская Федерация, 119071, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4).

Луковцева Нина Владимировна — научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) (Российская Федерация, 119071, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4).

Семенова Валентина Анатольевна — научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) (Российская Федерация, 119071, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4).

Кубанцев Иван Сергеевич — инженер-исследователь Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) (Российская Федерация, 119071, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Ганшин В.М., Доронин А.Н., Луковцев В.П., Луковцева Н.В., Семенова В.А., Кубанцев И.С. Электрохимический датчик для интегрального определения токсичных веществ в формате «электронный нос» в режиме мониторинга // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2017. № 4. С. 100–108. DOI: 10.18698/1812-3368-2017-4-100-108

ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR INTEGRAL DETERMINATION OF TOXIC SUBSTANCES IN "ELECTRONIC NOSE" FORMAT AT MONITORING MODE

V.M. Ganshin

el-02@mail.ru

A.N. Doronin

V.P. Lukovtsev

N.V. Lukovtseva

niluk51@mail.ru

V.A. Semenova

valentann@yandex.ru

I.S. Kubantsev

**A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation**

Abstract

The paper presents the results of research aimed at developing an electrochemical sensor for determination of integral toxicity level in the air. The sensor embodies the electrochemical method of multisensory stripping voltammetry with the accumulation of cathodic reaction products. This method allows analysis of toxic substances of different chemical classes, which are present in low concentrations in the medium under study. A specific feature of the sensor is that its electrochemical test-system is a solution containing a set of metal cations capable of forming complex compounds with toxic substances. In this case, it is not necessary to employ several electrodes with specific selectivity towards toxic substances of different chemical classes. We carried out the analysis using a single electrode, and the role of each sensor was performed by metal cations that made up the

Keywords

Electronic nose, toxic substances, test-system, electrochemical sensor

test-system. The experimental findings show that the test-system is able to determine a quite wide range of toxic substances. This means that it can be used to determine the integral level of toxicity of the environmental air since the combined effect of toxic substances on the test-system (due to the formation of complex compounds as a result of reactions between toxic substances and metals of the test-system) produces changes in the resulting voltammograms as compared to the reference one. The time taken to record a voltammogram is small, therefore measurement cycles can be carried out with 20-second intervals. Hence, it is possible to monitor the environmental air for toxic substances in real time. The article provides a schematic diagram of the sensor. The sensor operates as an electronic nose device in a real-time air monitoring mode. The developed software allows air monitoring to be carried out without the direct involvement of the operator. The final results of the evaluation of the integral toxicity of air are produced automatically

REFERENCES

- [1] Ganshin V.M., Chebyshev A.V., Fesenko A.V. Combined toxicologic and ecological safety monitoring systems. *Spetsial'naya tekhnika*, 1998, no. 4-5, pp. 2–10 (in Russ.).
- [2] Danilov V.S., Ganshin V.M. Bacterial biosensors with bioluminescent data output. *Sensornye sistemy*, 1997, vol. 12, no. 1, pp. 56–67 (in Russ.).
- [3] Ganshin V.M., Danilov V.S. Cell sensors based on bacterial luminescence. *Sensornye sistemy*, 1997, vol. 11, no. 3, pp. 245–255 (in Russ.).
- [4] GOST 13320–81. Gazoanalizatory promyshlennyye avtomaticheskie. Obshchie tekhnicheskie usloviya [State standard 13320–81. Industrial automatic gas analyzers. General specifications]. Moscow, Izdatelstvo Standartov Publ., 1992. 32 p. (in Russ.).
- [5] Lukovtsev V.P., Doronin A.N., Lukovtseva N.V., Semenova V.A., Ganshin V.M. Alkaloid identification by stripping voltammetry method. *Elektrokhimiya*, 2009, vol. 45, no. 7, pp. 869–872 (in Russ.).
- [6] Andreev V.N., Ganshin V.M., Doronin A.N., et al. Sposob elektrokhimicheskogo mul'tisensornogo obnaruzheniya i identifikatsii alkaloidov [Electrochemical multisensory detection method for alkaloids revealing and identification]. Patent RF 2375705. Publ. 10.12.2009 (in Russ.).

Ganshin V.M. — Cand. Sc. (Eng.), Senior Researcher at A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Leninskiy prospekt 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russian Federation).

Doronin A.N. — Cand. Sc. (Chem.), Senior Researcher at A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Leninskiy prospekt 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russian Federation).

Lukovtsev V.P. — Cand. Sc. (Eng.), Head of the Laboratory at A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Leninskiy prospekt 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russian Federation).

Lukovtseva N.V. — Researcher at A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Leninskiy prospekt 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russian Federation).

Semenova V.A. — Researcher at A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Leninskiy prospekt 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russian Federation).

Kubantsev I.S. — Research Engineer at A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Leninskiy prospekt 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Ganshin V.M., Doronin A.N., Lukovtsev V.P., Lukovtseva N.V., Semenova V.A., Kubantsev I.S. Electrochemical Sensor for Integral Determination of Toxic Substances at "Electronic Nose" Format in Monitoring Mode. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2017, no. 4, pp. 100–108. DOI: 10.18698/1812-3368-2017-4-100-108



В Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана
вышло в свет учебное пособие авторов

А.В. Чашкина, Д.А. Жукова

**«Элементы конечной алгебры: группы,
кольца, поля, линейные пространства»**

Рассмотрены основные алгебраические структуры и их свойства. Все утверждения снабжены подробными доказательствами и проиллюстрированы большим числом примеров. Основное внимание уделено конечным полям и линейным пространствам над конечными полями.

По вопросам приобретения обращайтесь:

105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
+7 (499) 263-60-45
press@bmstu.ru
www.baumanpress.ru