

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ПАРОВ ЭТАНОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК SnO_x

Химические сенсоры с полупроводниковыми чувствительными элементами на основе оксидов металлов применяют в основном для мониторинга различных газовых смесей на наличие взрывоопасных, токсичных и других примесей, причем наибольшее распространение, как материал для чувствительных элементов полупроводниковых сенсоров, получил диоксид олова, обладающий высокой чувствительностью электрофизических свойств к адсорбции различных газовых частиц.

В данной работе для детектирования паров этанола использовали хемочувствительные резисторы, где в качестве чувствительных элементов применяли пленки SnO_x , полученные неизотермическим окислением, о газочувствительных свойствах которых к ряду газов сообщалось ранее [1, 2].

При воздействии паров этанола на датчик в диапазоне концентраций от 10 до 1000 ppm в воздухе при различных температурах чувствительного элемента установлено, что область максимальной чувствительности приходится на температуры 275-300°C, а выходной сигнал сенсора, т.е. относительное изменение сопротивления чувствительного элемента, является степенной функцией концентрации паров этанола с показателем степени $\sim 0,35$. Причем в указанном интервале температур чувствительного элемента показатель степени изменяется незначительно, что дает погрешность $\pm 0,5$ % по сигналу и $\pm 1,5$ % по концентрации паров этанола при нестабильности температуры $\pm 1^\circ\text{C}$, что не требует очень точного поддержания температуры чувствительного элемента.

Анализ количественного содержания алкоголя в растворах в настоящее время осуществляется несколькими методами. Наиболее простым является ареометрический метод, который не может быть полностью адекватен по причине возможного наличия в растворах поверхностно-активных веществ. Химические методы, основанные на реакциях различных веществ с этанолом, требуют достаточно много времени для проведения анализа, а также наличия реактивов определенной чистоты. Наиболее информативными и точными являются хроматографические методы, позволяющие с высокой точностью осуществлять качественный и количественный анализ жидких проб. Однако стоимость основного и вспомогательного оборудования для

методов хроматографии, а следовательно, себестоимость самого анализа весьма высоки.

Целью данной работы являлось исследование возможностей применения полупроводниковых сенсоров паров этанола для определения количественного содержания этилового спирта в жидких пробах.

Исследования осуществлялись следующим образом: в стеклянную измерительную камеру помещалась жидкая проба с определенным содержанием алкоголя; в незанятом пробой газовом пространстве камеры размещался сенсор, сигнал которого измерялся после достижения равновесного с жидкостью значения парциального давления пара этанола в газовой фазе.

Для проведения анализа жидких проб по содержанию летучих компонентов в газовой фазе, находящейся в равновесии с жидкостью, необходимо определить оптимальное соотношение объемов жидкости и газа в измерительной камере. Экспериментально установлено, что наиболее оптимальными для количественного определения этанола являются соотношения от семи до десяти объемных частей газовой фазы к одной объемной части раствора. В данном диапазоне газо-жидкостного соотношения сигнал сенсора практически не зависит от неточности дозирования жидкой пробы.

Зависимость выходного сигнала сенсора от содержания этанола в водном растворе в интервале концентраций от 0 до 10 об.% приведена на рисунке. Данная зависимость до ~8 об.% этанола в воде носит экспоненциальный характер вида

$$S \sim \exp(0,39 \cdot C_{\text{этанол}}),$$

где S – значение выходного сигнала сенсора; $C_{\text{этанол}}$ – объемное содержание этанола в водном растворе.

При содержании этанола в растворе свыше 8 об.% зависимость становится практически линейной, что, на наш взгляд, связано с достаточно высокими концентрациями паров этанола и стремлением сигнала сенсора к насыщению.

Экспериментально установлено, что использование полупроводникового сенсора

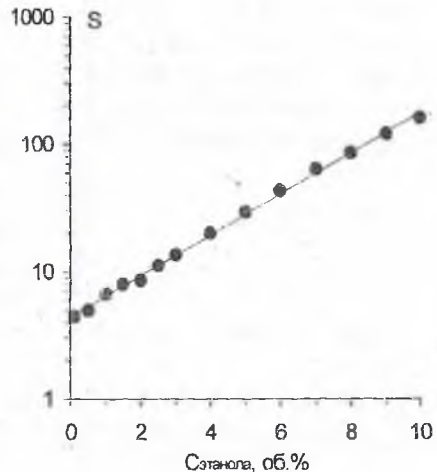


Рис. Зависимость сигнала сенсора от содержания этанола в растворе

позволяет определять содержание этилового спирта в водных растворах с точностью до 0,06 об.% при малом содержании алкоголя в растворе (менее 2 об.%) и с точностью до 0,03 – 0,04 об.% при концентрации этилового спирта в растворе от 2 до 10 об.%. Длительность проведения анализа не превышает 10 минут, однако существует необходимость термостабилизации пробы.

Применение сенсоров для анализа содержания алкоголя в реальной продукции осуществлялось на примере различных сортов пива. В качестве арбитражного использовали метод газо-жидкостной хроматографии (хроматограф HP 4890 D). Установлено, что чувствительности методов сходны, если в хроматографии использовать анализ жидкой пробы. Хроматографический же анализ содержания этанола в газовой фазе показал, что концентрации его паров лежат в области предела чувствительности хроматографа, в то время как сигнал сенсора весьма высок.

Зависимость выходного сигнала сенсора от количества алкоголя в пиве в интервале концентраций от 3,2 до 8,5 об.% является степенной функцией с показателем степени $\sim 0,61$. Изменение характера зависимости, по сравнению с водно-спиртовым раствором, видимо, связано с наличием в пиве растворенных сухих веществ, что приводит к увеличению его вязкости и изменению закономерностей распределения этанола между газовой и жидкой фазами.

Таким образом, исследования показали, что использование полупроводниковых сенсоров для определения содержания алкоголя в различной продукции отличается хорошей чувствительностью, высокой экспрессностью, низкой стоимостью и простотой в эксплуатации. Кроме того, подобные системы могут иметь и более широкое применение, например непрерывный контроль процессов брожения в технологических процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лугин В.Г., Зарапин В.Г., Жарский И.М. Сенсорные и структурные свойства тонких пленок оксида олова, полученных магнетронным распылением // Материалы технологии инструменты. -1999. -№ 1. - С.62-66.
2. Зарапин В.Г., Лугин В.Г., Жарский И.М. Применение химических сенсоров для контроля качества продуктов питания. // Тез. докл. Всероссийской конференции с международным участием SENSOP 2000 «Сенсоры и микросистемы». С. -Петербург, 21-23 июня 2000г. - С.203.