

**Зуев Б.К.,  
Оленин А.Ю.,  
Коротков А.С.,  
Филоненко В.Г.**

## **ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ СИСТЕМА С ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫМ СЕНСОРОМ ДЛЯ УЧЕБНЫХ И НАУЧНЫХ ЦЕЛЕЙ**

*Аннотация.* В работе описана хроматографическая установка для определения горючих газов в воздухе. Она содержит в качестве детектора кулонометрический твердоэлектродный элемент на основе диоксида циркония, а газом-носителем служит воздух. Аналитическим сигналом является ток ионов кислорода между внутренним объемом датчика и внешним воздухом. В зависимости от полярности потенциала, прикладываемого к детектору, и физико-химических процессов, происходящих на поверхности электродов, возможно получение как положительного, так и отрицательного пика сигнала горючего газа. Данная установка может быть эффективно использована в учебном процессе, так как не требует источника газа под высоким давлением.

*Ключевые слова:* хроматография, кулонометрический твердоэлектродный элемент, твердоэлектродная ячейка.

Внедрение современных научных и технологических достижений в учебный процесс является неотъемлемым компонентом формирования специалистов высокого уровня. В настоящее время широко востребованными специалистами химиками являются химики-аналитики. Помимо широкого естественно-научного кругозора специалист в области аналитической химии должен обладать навыками в области как препаративных, так и приборных методов. Газовая хроматография в дидактическом плане представляет собой удачное сочетание теоретических основ и их практическое применение, позволяющее применять абстрактные знания к конкретной задаче.

Одной из основных проблем, ограничивающих повсеместное внедрение метода газовой хроматографии в курсы аналитической и физической химии, является отсутствие приборного парка в вузах. Этому существует несколько причин, основными из которых являются высокая стоимость серийных приборов и получение согласований контролирующих органов, связанных с техникой безопасности, так как работа газовых хроматографов предполагает наличие в лаборатории газовых баллонов.

Выходом из создавшейся ситуации является разработка и производство газовых хроматографов, основанных на новых принципах детектирования. Успешным примером такого рода приборов может служить учебный газовый хроматограф, в котором газом-носителем является воздух, а в качестве детектора используется твердоэлектродный сенсор на основе диоксида циркония [1]. Выбор объекта анализа обусловлен спецификой детектирования. Данный тип детектора способен регистрировать горючие примеси в воздухе. Для учебного процесса наиболее подходящими задачами в связи с этим являются определение компонентного состава природного и сжиженного газа. Определение горючих примесей проводится с помощью газохроматографической установки, изображенной на рис. 1.

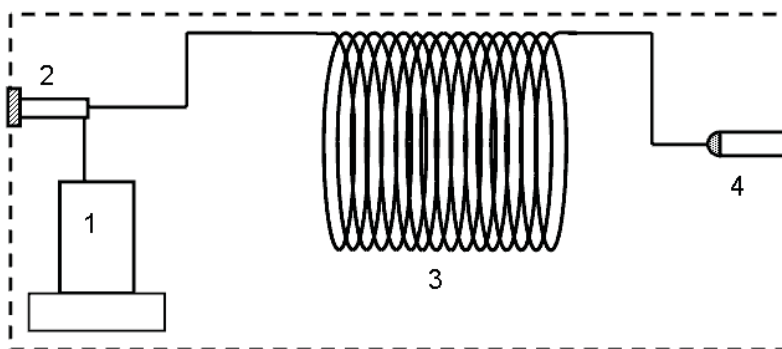


Рис. 1. Схема газохроматографической установки: 1 - воздушный микрокомпрессор, 2 – система введения пробы (инжектор), 3 – хроматографическая колонка, 4 – твердоэлектродный детектор (сенсор).

Газ-носитель (очищенный воздух) при помощи компрессора подается в газовую систему установки и поступает в инжектор (2), а затем через хроматографическую колонку (3) на твердоэлектродный датчик (4), после чего сбрасывается в атмосферу. Проба анализируемого газа поступает в газовый тракт установки через систему введения (инжектор) стандартным способом, путем прокалывания резиновой прокладки инжектора шприцом объемом 1 мл. После разделения компонентов пробы на хроматографической колонке происходит их детектирование с использованием твердоэлектродного датчика. В качестве доступных объектов для изучения хроматографических процессов разделения в образовательном процессе могут быть использованы природный или сжиженный газ. В настоящее время сжиженный газ промышленно выпускается для бытовых целей в аэрозольных баллонах емкостью 450 мл.

Регистрация аналитического сигнала и управление экспериментальной установкой производится с использованием АЦП/ЦАП преобразователей, интегрированных с персональным компьютером. Для обеспечения взаимодействия прибора с компьютером разработана и реализована комплексная программа EdChrom, главное окно которой изображено на рис. 2.

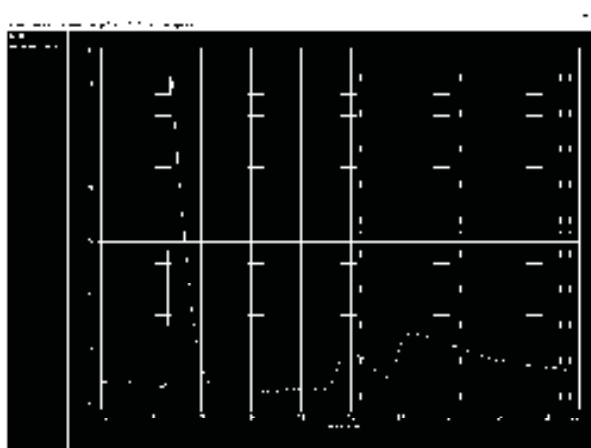


Рис. 2. Внешний вид главного окна программы EdChrom, на котором представлена зарегистрированная хроматограмма.

Эта программа позволяет осуществлять полный цикл управления прибором, получения и графического отображения аналитического сигнала, разметки пиков, соотношения пиков к компонентам смеси, расчета количественного содержания компонентов в

смеси.

Детектирование горючих примесей в воздухе основано на свойствах стабилизированного диоксида циркония. Его кристаллическая решетка является дефицитной по кислороду по отношению к стехиометрической ( $ZrO_2$ ). Из-за наличия вакансий в кислородной подрешетке при повышенных температурах возможна эстафетная миграция по ним ионов  $O^{2-}$ . В датчиках, используемых нами, практически весь ток (99,9 % [2]), протекающий через твердый электролит, определяется переносом ионов  $O^{2-}$ .

Возможны два варианта работы ТЭЯ (рис. 3): потенциометрический и кулонометрический [2]. При работе с детектором мы использовали кулонометрический режим. В этом режиме регистрируется ионный ток, проходящий сквозь датчик, при постоянном электрическом потенциале, приложенном к электродам. Интегрируя ток по времени, можно рассчитать количество электричества, прошедшего сквозь ячейку, а потом в соответствии с законом Фарадея определить количество кислорода, вступившего в электрохимическую реакцию.

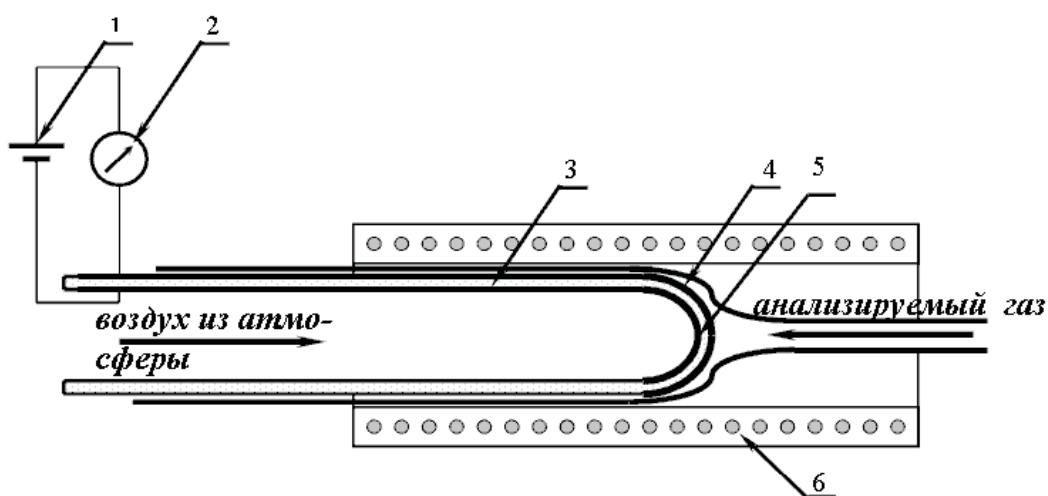


Рис. 3. Схема электрохимического твердоэлектролитного детектора (сенсора). 1 – источник постоянного напряжения; 2 – регистрирующая система (измерение тока); 3 – керамическая твердоэлектролитная ячейка на основе стабилизированного диоксида циркония; 4 – внутренний электрод; 5 – внешний электрод; 6 – нагреватель.

Формирование аналитического сигнала во многом определяется процессам, которые происходят на трехфазной границе (рис. 4) твердоэлектролитного сенсора. В области трехфазной границы протекает обратимая электрохимическая реакция:



Эта реакция служит источником ионов кислорода в твердом электролите. Адсорбция молекулярного кислорода является одним из главных факторов, влияющих на электрофизические характеристики детектора. Electroды датчика в рабочей зоне изготавливаются не монолитными, а пористыми, чтобы обеспечить, возможно большую площадь соприкосновения трех «фаз» газ- твердый электролит – металл электрода (Pt).

При использовании в качестве газа-носителя воздуха при постоянстве температуры и электрического потенциала, прилагаемого к электродам, в твердоэлектролитном датчике устанавливается равновесный ток ионов  $O^{2-}$ . Этот ток может быть принят за нулевой сигнал детектора. Для датчиков, используемых нами, он составляет величину порядка

0,1 – 10 мА. Такие токи можно фиксировать с использованием обычной электрофизической аппаратуры.

Возможны два режима работы датчика в зависимости от полярности потенциала приложенной к внешнему или внутреннему электроду. При внешнем катоде обеспечивается движения ионов  $O^{2-}$  из внешнего воздуха в поток газа-носителя и наоборот внешний анод позволяет выводить кислород из потока газа-носителя.

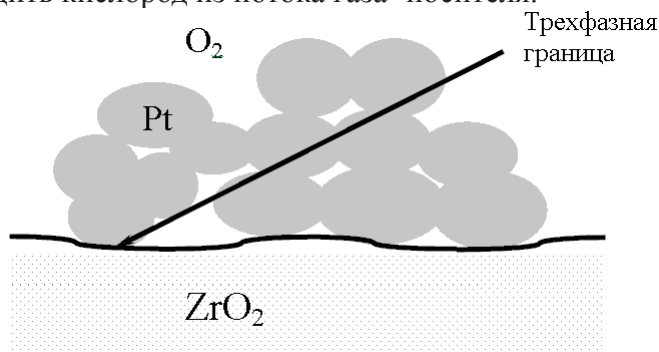


Рис. 4. Схематическое изображение трехфазной границы в твердоэлектролитной ячейке.

Для внешнего катода характерно следующее поведение ионного тока: При попадании горючей примеси в рабочий объем детектора наблюдается появление ярко выраженных положительных пиков (рис. 5 и 6).

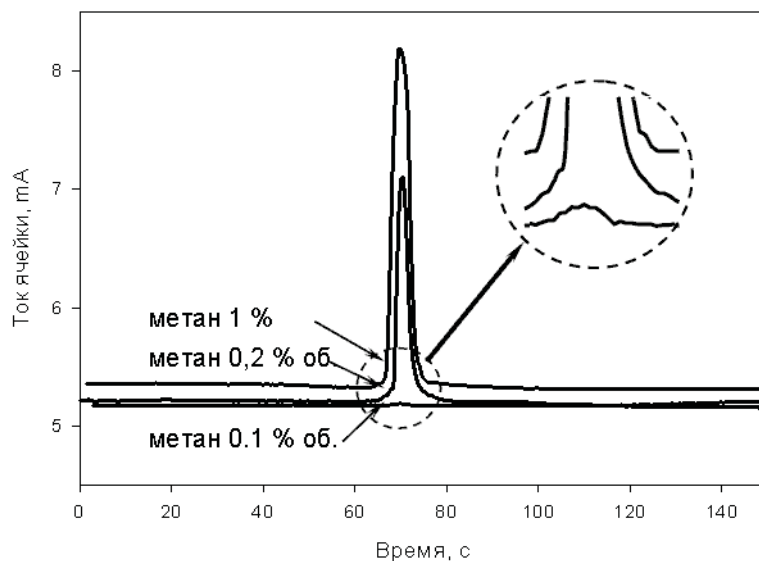


Рис. 5. Хроматограммы смесей метан-воздух при внешнем аноде.

Это объясняется тем, что процесс окисления горючих газов в воздухе приводит к нагреву твердого электролита проводимость, которого увеличивается с ростом температуры. Формирование аналитического сигнала происходит аналогично формированию сигнала, как в термокаталитическом сенсоре.

При внешнем аноде (т.е. организации потока ионов кислорода из газа-носителя во внешний воздух или от внешнего к внутреннему электроду на рис. 3) наблюдается иная картина. При наличии горючих примесей в потоке газа-носителя фиксируются ярко выраженные отрицательные пики (рис. 7). Причина их появления лежит, по-видимому, в конкуренции электрохимического и каталитического процессов, имеющих общую стадию адсорбции. Известно, что адсорбированный на поверхности платины кислород рас-

ходуется как на реакцию окисления, так и на формирование ионного тока датчика. Для гетерогенного катализа (в том числе и реакций глубокого окисления) необходимой стадией процесса является адсорбция реагирующих компонентов.

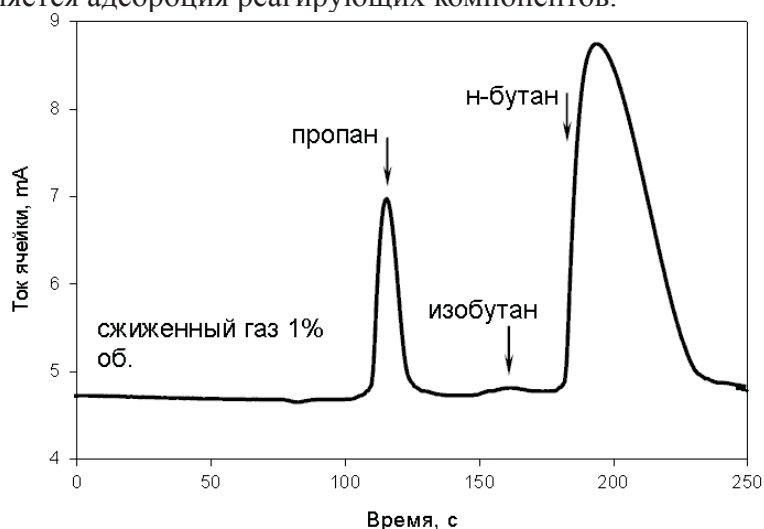


Рис. 6. Хроматограммы модельной смеси сжиженный газ – воздух при внешнем аноде.

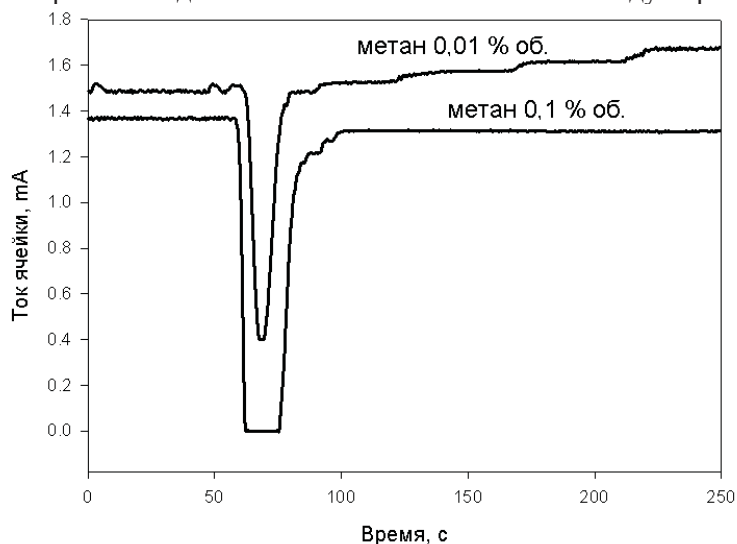


Рис. 7. Хроматограммы модельных смесей метан-воздух при внешнем катоде.

Так, весьма небольшое содержание горючей примеси (0,1 % об.) способно вызвать падение ионного тока до нуля. Подобное поведение может быть объяснено двумя причинами: конкурентной адсорбцией горючей примеси и кислорода и изменением химического потенциала в области тройной точки. Химический потенциал напрямую связан с электрическим потенциалом электрохимического превращения. Если бы его вклад в сигнал был определяющим, то в области одинаковых концентраций горючей примеси в воздухе для внешнего катода и анода существовала бы симметрия в поведении ионного тока. Однако это экспериментально не фиксируется. Появление положительного пика носит пороговый характер, т.е. ниже определенной концентрации он никогда не возникает. В этой же области концентраций подобного поведения для отрицательного пика не наблюдается. Поэтому вклад адсорбции в формирование отрицательного пика существенно превышает вклад химического потенциала.

Разработанный учебный хроматограф был применен в процессе обучения студентов практическим навыкам газовой хроматографии для вычисления основных хроматог-

рафических характеристик [3]. Прибор может быть использован при проведении научных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зуев Б.К., Оленин А.Ю. // Журн. Аналит. Химии 2006. Т. 61. С. 157.
2. Таланчук П.М., Шматко Б.А, Заика Л.С., Цветкова О.Е. Полупроводниковые и твердоэлектrolитные сенсоры. Киев. Техника, 1992.
3. Высокоэффективные хроматографические процессы: В 2 т. / Б.А. Руденко, Г.И. Руденко; Отв. Ред. Б.К. Зуев М.: Наука, 2003.

B. Zuev, A. Olenin, A. Korotkov, V. Filonenko

GAS-CHROMATOGRAPHIC SYSTEM TVERDOELEKTROLITNYM SENSOR FOR EDUCATIONAL AND SCIENTIFIC PURPOSES.

*Abstract.* Gas chromatographic device for determination of burning gases in air is described in this article. This device contains the solid electrolyte coulometric sensor as detector, and carrier gas is air. Analytic signal is ion current between internal electrode and external air. Both positive and negative peak may be carried out depending on potential polarity powered on sensor and surface electrode physical-chemical processes. This setup may be used effectively in the educational

*Key words:* chromatography, coulometric solid-element, solid-cell.