

Досліджено можливість застосування методу поверхневого плазмонного резонансу для визначення концентрації парів метанола у виробничих приміщеннях. Встановлена практично лінійна залежність в діапазоні значень 0,05–1 % об. парів метанола, яка охоплює гранично допустиму концентрацію (ГДК – 5 мг/м³ або 0,37 % об.) для парів цієї речовини. Виявлено аналітичний опис цієї залежності: $\Delta\theta=0,1068 C+0,0568$, де $\Delta\theta$ – різниця мінімумів кутів ППР, C – концентрація метанола, при цьому достовірність апроксимації складає $R^2=0,992$

Ключові слова: прилад детектування, поверхневий плазмонний резонанс, метанол, гранично допустима концентрація, чутливий елемент

Исследована возможность применения метода поверхностного плазмонного резонанса для определения концентрации паров метанола в производственных помещениях. Установлена практически линейная зависимость в диапазоне значений 0,05–1 % об. паров метанола, которая охватывает предельно допустимую концентрацию (ПДК – 5 мг/м³ или 0,37 % об.) для паров этого вещества. Обнаружено аналитическое описание этой зависимости: $\Delta\theta=0,1068 C+0,0568$, где $\Delta\theta$ – разность минимумов угла ППР, C – концентрация метанола, при этом достоверность аппроксимации составляет $R^2=0,992$

Ключевые слова: прибор детектирования, поверхностный плазмонный резонанс, метанол, предельно допустимая концентрация, чувствительный элемент

УДК 535.016

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.47079

ОБНАРУЖЕНИЕ ПАРОВ МЕТАНОЛА МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА

Г. В. Дорожинский
Научный сотрудник*

E-mail: rockbrain@ukr.net

М. В. Лобанов
Инженер I категории*

E-mail: michaelbnv@gmail.com

В. П. Маслов

Заведующий отделом,
старший научный сотрудник*

Доктор технических наук, профессор
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»
пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056
E-mail: vladmaslov@mail.ru

*Отдел физико-технологических
основ сенсорного материаловедения
Институт физики полупроводников
им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины
пр. Науки, 41, г. Киев, Украина, 03028

1. Введение

Вопросы токсикологии на протяжении многих лет находятся в центре внимания службы здравоохранения и гигиены труда в промышленном производстве [1, 2]. К одним из опасных для здоровья веществ является метиловый спирт, который широко используется в промышленности [3].

Метанол является ядовитым веществом, он поражает нервную и сосудистую системы человека. Для оценки уровня содержания ядовитых веществ принят показатель, указывающий на предельно допустимую концентрацию (ПДК), которая соответствует максимальному количеству ядовитого вещества в единице объема или массы, которая при ежедневном воздействии в течение неограниченного времени не вызывает каких-либо изменений в организме человека [4]. В Украине предельно допустимая концентрация метанола составляет 5 мг/м³ [5], что примерно соответствует для комнатных температур (20–22 °C) 0,4 % об. Даже небольшое количество метанола (до 5 мл) может привести к тяжелому отравлению, а в отдельных случаях достаточно попадания 5–10 мл

в организм человека, что приведет к слепоте. Объем метанола в количестве 30 мл приводит к смертельному исходу. Пары метанола, попадая в легкие, впитываются в кровь и таким образом поступают в кровообращение [6]. Пары метанола также опасны для человека и вызывают сильнейшее раздражение слизистых оболочек в количестве всего 1000 ppm (0,1 % об.) [7].

Поэтому актуальной задачей является обнаружение паров метанола при их концентрации, не достигающей значения ПДК. Для решения этой задачи требуется провести анализ существующих методов контроля загрязнения воздуха и провести экспериментальные исследования выбранным методом.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Известно много методов контроля загрязнения воздуха [8]. В частности, используют:

– тепловые (термокондуктометрический, термохимический, термосорбционный);

- магнитные (магнитомеханический, магнитодиффузионный, термомагнитный);
- оптические (например, инфракрасный NDIR метод);
- люминесцентный и хемилюминесцентный;
- хроматографический;
- телевизионные;
- электрохимические методы.

Тепловые газоанализаторы используют измерительную информацию о тепловых свойствах компонента газовой смеси, служит мерой его концентрации.

Измеряемой величиной в тепловых газоанализаторах является теплопроводность газовой смеси и полезный тепловой эффект реакции ее каталитического окисления, которые являются функциями концентрации измеряемого компонента газовой смеси.

Тепловые газоанализаторы в зависимости от измеряемой величины подразделяются на: газоанализаторы теплопроводности и газоанализаторы термохимические.

Термокондуктометричные газоанализаторы [8] (от лат. conductor – проводник) – газоанализаторы, принцип действия которых основан на зависимости теплопроводности смеси анализируемого от концентрации определяет моего компонента. Этот метод является одним из самых распространенных и старых (его предложено и 1880). В 1920 г. был создан первый промышленный термокондуктометричный газоанализатор, который использовался для измерения двуокиси углерода в топочных газах.

Принципы действия термохимических газоанализаторов (ТХГ) базируются на измерении полезного теплового эффекта химической реакции определяемой многокомпонентной анализируемой газовой смеси. Селективность термохимических методов определяется специфической способностью измеряемого компонента к химической реакции и теплового режима, в котором она проходит. Наибольшее распространение получили термохимические газоанализаторы, в которых используется реакция окисления (горения) определяемого компонента.

Электрохимические методы анализа – группа методов, основанных на измерении и регистрации электрических параметров (электропроводности, потенциала электрода, количества электричества, силы предельного диффузионного тока и др.), которые функционально связаны со значением концентраций анализируемых компонентов.

Характерной особенностью электрохимических методов анализа является широкий диапазон определяемых концентраций ($1 \cdot 10^{-9} \dots 1 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³), высокая точность и воспроизводимость измерений, простота автоматизации анализа.

Но такие методы не желательно применять для взрывоопасных или горючих веществ, к которым относятся пары метанола.

Для анализа газовых смесей также применяются химические сенсоры. Ниже приведены основные измерительные блоки или детали, из которых состоит типичный химический сенсор:

- химическая или биохимическая мембрана, осуществляет распознавание вещества с определенной степенью селективности;
- преобразователь, ответственный за превращение химического или биологического сигнала в электрический сигнал.

Химические сенсоры по типу регистрируемого сигнала можно разделить на две группы:

- 1) сенсор физической величины, например, интенсивности или поглощения отраженного света, массы, температуры [9, 10];
- 2) сенсоры химической величины, например, наличия в среде молекул определенного сорта, величины рН, ионной силы или окислительно-восстановительные свойства среды [10, 11].

Недостатком химических методов является возможность «засорения» и потери их чувствительности. Поэтому для таких хорошо проникающих и смачивающих веществ, как метанол, такие датчики не перспективны.

Известен также оптический метод [11] определения непрозрачности (дымности) воздуха (дымовых газов). Работа приборов осуществляется по следующей схеме:

1. Просвечивание газов с последующим преобразованием оптического сигнала в электрический сигнал.
2. Обработка электрического сигнала, коррекция сигнала по заданному алгоритму показателя ослабления светового луча.
3. Преобразования сигнала в показатель непрозрачности.
4. Индикация значений непрозрачности.

Для прозрачных паров, как в случае метанола, такой метод также не эффективен.

Таким образом, поиск высокочувствительных и безопасных методов контроля паров метанола в производственных помещениях является проблемой.

Авторы представленной работы обратили внимание на метод измерения газовых сред основанный на явлении поверхностного плазмонного резонанса (ППР) как на перспективный метод для дальнейших исследований [12]. Измерительные приборы на основе этого явления обладают высокой чувствительностью, быстродействием и возможностью использования малых проб исследуемого газообразного вещества.

3. Цель и задачи исследования

Целью работы являлось исследование возможности применения явления поверхностного плазмонного резонанса для обнаружения паров метанола в соответствии с требованиями ПДК.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- экспериментально исследовать возможность применения явления поверхностного плазмонного резонанса для обнаружения паров метанола в соответствии с требованиями ПДК (5 мг/м³);
- установить зависимость угла минимума ППР от концентрации метанола в воздухе.

4. Методика исследования возможности обнаружения паров метанола

Исследования проводили на малогабаритном рефрактометре Plasmon-6 [13], разработанном в Институте физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины. Рефрактометр Plasmon-6 работает на основе явления поверхностного плазмонного резонанса. Поверхностный плазмонный резонанс (ППР) – явление

нарушения условия полного внутреннего отражения, при котором значительная часть энергии падающего на поверхность металлической пленки света превращается в энергию плазмонов, в результате чего интенсивность отраженного от поверхности металлической пленки света резко падает. ППР наблюдается при условии полного внутреннего отражения и характеризуется определенным значением показателя преломления вещества над поверхностью металла и углом отражения в минимуме спектра ППР [14].

Принцип работы рефрактометра основан на определении показателя преломления анализируемого вещества, путем измерения минимума спектра ППР и его изменения во времени. Диапазон измерения углового положения минимума спектра ППР составляет от 38 до 69 градусов, что соответствует диапазону показателя преломления от 1,0 до 1,43. Погрешность измерения углового положения минимума спектра ППР составляет ± 10 угловых секунд.

Чувствительный элемент Plasmon-6 представляет собой золотую пленку толщиной 48–50 нм на стеклянной подложке. В эксперименте пары метанола различной концентрации (0,05 % до 40 % об.) направляли в кювету с чувствительным элементом. После каждого измерения конкретной пробы метанола ячейка в течении 5–10 мин. продували чистым воздухом.

5. Исследование зависимости угла минимума ППР от концентрации метанола в воздухе

Было установлено, что при фиксированной скорости пропускания проб воздуха с парами метанола через измерительную ячейку рефрактометра Plasmon-6, угол минимума ППР меняется, в зависимости от концентрации метанола (рис. 1).

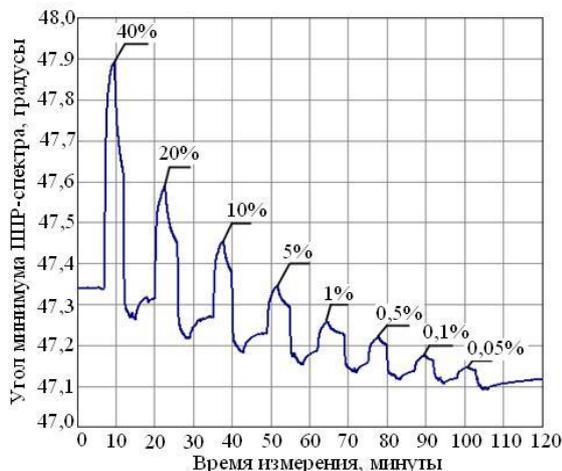


Рис. 1. Зависимость сигнала ППР от концентрации паров метанола в воздухе при последовательной подаче исследуемых образцов и продувания ячейки чистым воздухом

Для каждой концентрации было проведено по 7 измерений. Статистический анализ показал, что относительная погрешность составила 5 %.

Для удобства анализа результаты экспериментов представлены в виде таблицы (табл. 1).

Таблица 1

Концентрационная зависимость угла минимума ППР

№ п/п	Концентрация паров метанола в воздухе, % об.	Разница минимумов угла ППР для паров метанола относительно чистого воздуха, градусы
1	40	0,634
2	20	0,379
3	10	0,264
4	5	0,188
5	1	0,123
6	0,5	0,105
7	0,1	0,074
8	0,05	0,057

Анализ зависимости (табл. 1) позволяет выделить 2 участка:

1) при концентрации метанола в воздухе от 0,05 % об. до 1 % об. концентрационную зависимость можно аппроксимировать линейной функцией $\Delta\theta = 0,1068 C + 0,0568$, где $\Delta\theta$ – разница минимумов угла ППР, C – концентрация метанола, при этом достоверность аппроксимации составляет $R^2 = 0,992$.

2) при концентрации метанола в воздухе от 1 до 40 % об. график концентрационной зависимости аппроксимируется практически линейной зависимостью $\Delta\theta = 0,0128 C + 0,121$ с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0,998$.

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют рекомендовать метод ППР для контроля концентрации метанола в воздухе, предельно допустимая концентрация, которого составляет примерно 0,37 % об. (5 мг/м³).

Дальнейшее совершенствование конструкции и методики проведения измерений (например, использование Фурье-преобразования) с целью уменьшения погрешности и повышения чувствительности позволит достоверно контролировать незначительные концентрации метанола (меньше 0,1 % об.).

6. Выводы

Экспериментальные исследования подтвердили возможность применения явления поверхностного плазмонного резонанса для обнаружения паров метанола в соответствии с требованиями ПДК (5 мг/м³, что примерно соответствует 0,37 % об.). Установлена практически линейная зависимость для двух участков:

а) при концентрации метанола в воздухе от 0,05 до 1 % об., которая охватывает значения ПДК для этого вещества. Обнаружено аналитическое описание этой зависимости: $\Delta\theta = 0,1068 C + 0,0568$, где $\Delta\theta$ – разница минимумов угла ППР, C – концентрация метанола, при этом достоверность аппроксимации составляет $R^2 = 0,992$.

б) при концентрации метанола в воздухе от 1 до 40 % об. график концентрационной зависимости аппроксимируется практически линейной зависимостью $\Delta\theta = 0,0128 C + 0,121$ с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0,998$.

Литература

1. Черкес, А. И. Руководство по токсикологии отравляющих веществ [Текст] / А. И. Черкес, Н. И. Луганский, П. В. Родионов. – К.: Здоровье, 1964. – 464 с.
2. Jorgenson, S. E. Modeling in Ecotoxicology [Text] / S. E. Jorgenson. – Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier, 1990. – 353 p. – ISBN: 978-0-444-53628-0.
3. Olah, G. A. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy [Text] / G. A. Olah, A. Goepfert, G. S. Prakash. – John Wiley & Sons, 2011. – 350 p.
4. Patil, Sh. B. Molybdenum Doped SnO₂ Thin Films as a Methanol Vapor Sensor [Text] / Sh. B. Patil, M. A. More, A. V. Patil // Sensors & Transducers Journal. – 2013. – Vol. 149, № 2. – P. 43–49.
5. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны [Текст]. – Введ. 1989-01-01. – М.: Стандартинформ, 2006. – 50 с.
6. Peacock, A. J. Pulmonary Circulation: Diseases and Their Treatment, Third Edition [Text] / A. J. Peacock, R. Naeije, L. J. Rubin. – CRC Press, 2011. – 728 p.
7. Industrial Alcohol Technology Handbook [Text] / NPCB Board of Consultants & Engineers. – Asia Pacific Business Press Inc., 2010. – 552 p.
8. Порєв, В. А. Аналітичні екологічні прилади та системи [Текст] / В. А. Порєв, О. А. Дашковський, Я. Л. Миндюк. – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2009. – 267 с.
9. Haug, M. Chemical sensors based upon polysiloxanes: comparison between optical, quartz microbalance, calorimetric, and capacitance sensors [Text] / M. Haug, K. D. Schierbaum, G. Gauglitz, W. Göpel // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1993. – Vol. 11, № 1–3. – P. 383–391. doi:10.1016/0925-4005(93)85278-i
10. Löfås, S. Bioanalysis with surface plasmon resonance [Text] / S. Löfås, M. Malmqvist, I. Rönnerberg, E. Stenberg, B. Liedberg, I. Lundström // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1991. – Vol. 5, № 1–4. – P. 79–84. doi:10.1016/0925-4005(91)80224-8
11. Бекетов, В. Е. Екологія і охорона навколишнього середовища [Текст] / В. Е. Бекетов, Г. П. Євтухова, Ю. Л. Коваленко. – Харків: ХНАМГ, 2011. – 43 с.
12. Ушенин, Ю. В. Оптоэлектронные сенсорные структуры на основе пленок пористого оксида алюминия, полученных импульсным лазерным осаждением [Текст] / Ю. В. Ушенин, Р. В. Христосенко, А. В. Самойлов, Г. В. Дорожинский, Э. Б. Каганович, Э. Г. Манойлов, Б. А. Снопков // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 2012. – № 47. – С. 40–45.
13. Спектрометр поверхностного плазмонного резонанса «ПЛАЗМОН 6» [Электронный ресурс] / Группа спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса ИФП НАНУ. – 2011. – Режим доступа: \www/URL: <http://plasmon.org.ua/PRODUCTS/PLASMON6.HTM>
14. Gridina, N. Surface plasmon resonance biosensor [Text] / N. Gridina, G. Dorozinsky, R. Khristosenko, V. Maslov, A. Samoylov, Yu. Ushenin, Yu. Shirshov // Sensors & Transducers Journal. – 2013. – Vol. 149, № 2. – P. 60–68.