

ELEKTROCHEMICZNY GAZOWY CZUJNIK NA BAZIE CIECZY JONOWEJ DO OZNACZANIA BENZALDEHYDU

Jacek GĘBICKI^{1*}, Waldemar WARDENCKI²,
Adam KŁOSKOWSKI³, Wojciech CHRZANOWSKI³

¹Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, ²Katedra Chemii Analitycznej,

³Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,
ul. Narutowicza 11/12 80-233 Gdańsk

[*jacek.gebicki@pg.gda.pl](mailto:jacek.gebicki@pg.gda.pl)

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące opracowania dwóch wersji prototypowego, laboratoryjnego elektrochemicznego czujnika do oznaczania par benzaldehydu. Elektrolitem w tych czujnikach była ciecz jonowa [HMIM][Tf₂N] (bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-heksylo,3-metyloimidazolinowy). Jeden z czujników zbudowany był wg koncepcji Clarka z membraną PDMS, drugi z użyciem komercyjnych elektrod firmy DropSens Co. W obu wersjach elektrodą roboczą była elektroda złota. W oznaczeniach benzaldehydu wykorzystywano techniki: woltamperometrii fali prostokątnej (SWV) i cyklicznej woltamperometrii (CV). Ocenie prototypów czujników poddano dwa użyteczne parametry metrologiczne: czułość i granicę wykrywalności.

1. Wstęp

Kryterium zaliczenia związków organicznych do klasy lotnych związków organicznych (LZO) uznaje się przede wszystkim wysoką prężność par oraz zakres temperatur wrzenia w przedziale 50-250°C. Wyklucza się z tej grupy te związki, które w tych warunkach są gazami, glikole, fenole i związki aromatyczne o liczbie atomów węgla w cząsteczce powyżej 10. Do najważniejszych LZO zaliczamy trójmetylobenzeny, ksyleny, alkiobenzeny, aldehydy, formaldehyd, alkohole, estry. Obecnie jednym z najpoważniejszych obciążeń środowiska jest emisja toksycznych, a niejednokrotnie także mutagennych i karcenogennych LZO. Z łatwością tworzą one ozon w obecności tlenków azotu, który jest głównym składnikiem fotochemicznego smogu [1]. Związki LZO obecne są w zanieczyszczonym powietrzu ośrodków miejsko-przemysłowych, ale również w miejscach odległych od źródeł emisji antropogenicznej. Antropogeniczne źródła emisji to procesy niepełnego spalania paliw silnikowych, kopalnych oraz produkcja żywic, klejów, impregnatów, barwników, konserwantów. Naturalnymi źródłami pierwotnej emisji LZO są rośliny i spalanie biomasy [2-3]. Wpływ źródeł emisji pierwotnej i wtórnej na stężenie LZO zależy od klimatu, pory roku oraz od charakterystyki dominujących źródeł emisji. Najprostszym aromatycznym związkiem karbonylowym należącym do grupy LZO najczęściej wykrywanym w pomiarach emisyjnych jest benzaldehyd [4].

Czujniki, ze względu na swoje zalety, ale również i ograniczenia mogą być cennym źródłem uzyskanych informacji na temat emisji poziomu i jakości zanieczyszczeń z grupy LZO. Pomiary, przede wszystkim emisyjne, z użyciem czujników elektrochemicznych posiadających granicę wykrywalności na poziomie 50-1000 ppb (v/v) stałyby się alternatywą dla pomiarów z wykorzystaniem drogiej, specjalistycznej aparatury analitycznej. Ich zaletą niewątpliwie byłby niski koszt, względnie dobre parametry metrologiczne, a w szczególności krótki czas odpowiedzi, a także możliwość pracy ciągłej *in situ*, eliminując konieczność pobierania i przygotowania próbki do analizy. Elektrochemiczny czujnik do oznaczania

stężenia par benzaldehydu mógłby znaleźć zastosowanie do określania wskaźników emisji LZO podczas spalania biomasy. Wartości stężeń LZO w tych warunkach są na poziomie 1-500 mg/m³ w zależności od rodzaju związku, co w zupełności predysponuje taki czujnik do detekcji par benzaldehydu [4]. Najczęściej jako czujniki elektrochemiczne do oznaczeń LZO wykorzystywane są czujniki ze stałym elektrolitem [5-6] na bazie tlenków metali (SnO₂, YSZ). Są to czujniki półprzewodnikowe lub potencjometryczne. Firmą dominującą w produkcji tego typu czujników jest Figaro Engineering Inc. Z doniesień literaturowych wynika, że nową klasą związków wykorzystywanych w badaniach elektrochemicznych są ciecze jonowe. Znalazły one również zastosowanie w czujnikach elektrochemicznych np. do oznaczania CO₂, O₂, NH₃, NO₂, Cl₂, SO₂, LZO [7-9]. Istotną zaletą cieczy jonowych jest możliwość modyfikacji ich budowy. Poprzez odpowiedni dobór kationu i anionu można wpływać na właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych. Z tego powodu ciecze jonowe są często nazywane projektowanymi rozpuszczalnikami. Ogromna ilość kombinacji kation-anion spowodowała, że związki te z powodzeniem znalazły zastosowanie w syntezie organicznej, produkcji membran ciekłych, chromatografii cieczowej, elektroforezie kapilarnej, reakcjach biokatalitycznych, ekstrakcji ciecz-ciecz, technikach separacyjnych, środkach bakterio- i grzybobójczych, a przede wszystkim w zielonej chemii jako zielone rozpuszczalniki [10-12]. Do najczęściej stosowanych kationów cieczy jonowych należą: alkilimidazolinowe, alkilopirydyniowe, alkiloamoniowe, alkilofosfoniowe, natomiast do anionów: tetrafluoroborany, heksafluorofosforany, halogenki. Szacuje się, że liczba możliwych kombinacji kation-anion może sięgać nawet 10¹⁸, przy czym obecnie komercyjnie dostępnych jest około 300 tych związków. Posiadając niewielką prężność par, szerokie okno elektrochemiczne, wysoką stabilność termiczną i względnie wysokie przewodnictwo właściwe, ciecze jonowe stanowią atrakcyjną alternatywę dla rozpuszczalników tradycyjnie stosowanych w elektrochemii, a co więcej, jest to zaletą w konstrukcji stabilnych i wytrzymałych (odpornych na warunki eksploatacyjne) czujników gazowych.

Badania polegały na zaprojektowaniu i zbudowaniu dwóch wersji prototypowego, laboratoryjnego elektrochemicznego czujnika do oznaczania par benzaldehydu. W obu wersjach elektrolitem będącym środowiskiem reakcji redox była ciecz jonowa [HMIM][Tf₂N] charakteryzująca się brakiem rozpuszczalności w wodzie, niską lepkością dynamiczną (ok. 78 mPas) oraz względnie wysokim przewodnictwem elektrolitycznym (2,6 mS cm⁻¹). Pierwszą wersję czujnika zbudowano wg koncepcji Clarka, gdzie komórkę elektrolityczną zawierającą ciecz jonową i układ elektrod od środowiska gazowego oddzielała membrana wykonana z polidimetylosiloksanu (PDMS). Membrana ta wykazuje wysoką selektywność w stosunku do LZO (ponad 500-krotnie większa przepuszczalność w stosunku do powietrza) [13]. W drugiej wersji użyto komercyjnych elektrod w postaci nadrukowanych warstw metalu na ceramicznym podłożu, a membranę stanowiła sama ciecz jonowa.

2. Część doświadczalna

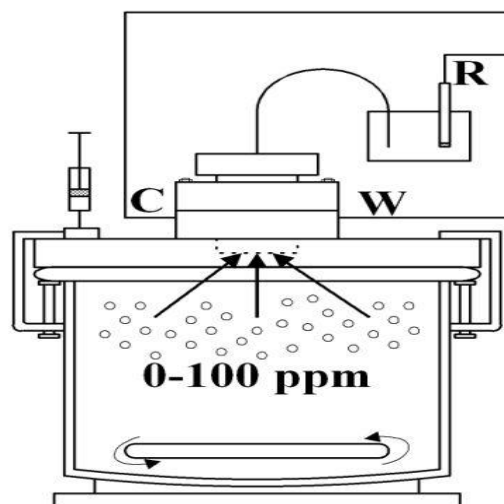
2.1 Budowa czujnika wg koncepcji Clarka

Czujnik pracował w układzie trójelektrodowym, z elektrodą roboczą i przeciwelektrodą wykonaną ze złota oraz kalomelową elektrodą odniesienia Hg|Hg₂Cl₂|Cl⁻. Korpus cylindryczny czujnika wykonany był z PEEK'u (polieteroketon) o średnicy 2 cm i wysokości 4 cm i stanowił celkę pomiarową. W celce tej znajdowała się złota elektroda robocza w postaci drutu o długości 0,5 cm i średnicy 2 mm, elektroda pomocnicza (przeciwelektroda) w postaci blaszki o powierzchni ok. 30-krotnie większej od powierzchni elektrody roboczej i kapilara Ługina wypełniona agarem z nasycenym roztworem KCl. Celka wypełniona była cieczą jonową [HMIM][Tf₂N] (cz.d.a. Merck) w ilości ok. 2 cm³. W dolnej części celki

znajdowała się membrana z PDMS o grubości ok. 100 μm oddzielająca ciecz jonową od środowiska gazowego.

2.1.1 Stanowisko pomiarowe

Układ pomiarowy składał się z następujących elementów: generatora wzorcowych mieszanin gazowych (statyczna metoda wytwarzania wzorcowych mieszanin gazowych), skonstruowanego prototypowego czujnika, potencjostatu PAR 263A i komputera PC z zainstalowanym odpowiednim oprogramowaniem. Schemat generatora wzorcowych mieszanin gazowych wraz z prototypowym czujnikiem przedstawiono na rys. 1.



Rys.1. Generator wzorcowych mieszanin gazowych z prototypowym czujnikiem do oznaczania par benzaldehydu: W- złota elektroda robocza, C - złota przeciwelektroda, R - kalomelowa elektroda odniesienia.

2.1.2 Wzorcowe mieszaniny gazowe

Mieszaniny wzorcowe przygotowywano metodą statyczną. Pojemnik szklany o objętości 2 dm³ ewakuowano przy użyciu pompy próżniowej do ciśnienia ok. 40 mmHg. Następnie do środka wprowadzano za pomocą mikrostrzykawki odpowiednią objętość benzaldehydu, która ulegała natychmiastowemu odparowaniu. Po wyrównaniu ciśnień poprzez wprowadzenie odpowiedniej ilości powietrza syntetycznego, mieszaninę termostatowano przez okres 24 godzin w celu wyrównania stężeń. Mieszanina benzaldehydu z syntetycznym powietrzem sporządzona była w zakresie 0-100 ppm v/v (objętościowych).

2.2 Budowa czujnika z zastosowaniem komercyjnych elektrod DropSens Co.

Elektrodę roboczą i przeciwelektrodę stanowiła warstwa nadrukowanego złota, elektrodą odniesienia była warstwa nadrukowanego srebra na powierzchnię ceramicznego podłoża. W badaniach wykorzystano typ elektrody: DS220BT, o stałej geometrycznej powierzchni elektrody roboczej ok. 0,1 cm². Paski z nadrukowanymi elektrodami umieszczane były w specjalnie zaprojektowanym walcu o średnicy wewnętrznej 18 mm i długości wewnętrznej 60 mm (rys. 2). Walec ten wykonany był z PEEK'u. Paski umieszczane były w pozycji poziomej w wewnętrznej części walca i na powierzchnię elektrod nakładana była warstwa cieczy jonowej o grubości ok. 2 mm. Aby uniknąć zmiany grubości warstwy

cieczy naniesionej na powierzchnię elektrod, ciecz jonowa była unieruchomiona w pierścieniu wykonanym z PDMS i spolimeryzowanym z podłożem paska. Dopływający gaz wpływał do walca równoległe do położenia poziomego paska z nadrukowanymi elektrodami, a wypływał przez otwór wykonany poniżej poziomego paska w dolnej części walca.



Rys. 2. Czujnik do oznaczania par benzaldehydu zbudowany z komercyjnych elektrod DropSens Co.

2.2.1 Stanowisko pomiarowe

Zasadnicze elementy układu pomiarowego były identyczne jak w układzie pomiarowym zastosowanym w badaniach z wykorzystaniem wersji prototypowego czujnika zbudowanego wg koncepcji Clarka. Jedyne różnice wynikały z wykorzystania innej techniki wytwarzania wzorcowych mieszanin gazowych oraz innego gazu inertnego. Gazowe mieszaniny sporządzane były metodą dynamiczną przy wykorzystaniu zjawiska permeacji do strumienia przepływającego argonu.

2.2.2 Wzorcowe mieszaniny gazowe

Mieszaniny wzorcowe sporządzano techniką permeacyjną, stosując jako urządzenie permeacyjne rurkę teflonową. Regulując objętościowe natężenie przepływu argonu przez układ permeacyjny sporządzono mieszaniny benzaldehydu z argonem w zakresie 0-35 ppm v/v. Temperatura generatora mieszanin wzorcowych (układu permeacyjnego) była stała i wynosiła 40°C. Pomiedzy walcem zawierającym pasek z nadrukowanymi elektrodami a generatorem mieszanin wzorcowych zastosowano pętlę teflonową, w celu zapewnienia stałej temperatury podczas pomiarów elektrochemicznych. Natężenie przepływu argonu kontrolowano za pomocą rotametu firmy Tecfluid Flowmeter serii 2150. Maksymalna wartość objętościowego natężenia przepływu wynosiła 15 dm³/h.

2.3 Pomiary elektrochemiczne

Ciecz jonowa przed każdym pomiarem była próżniowo ewakuowana, celem pozbycia się ewentualnych rozpuszczonych lotnych zanieczyszczeń. Etap nakładania warstwy cieczy na paski z elektrodami, jak również wypełnienie celki pomiarowej (pierwsza wersja prototypowego czujnika), prowadzony był w specjalnym *clean box* w atmosferze argonu. W

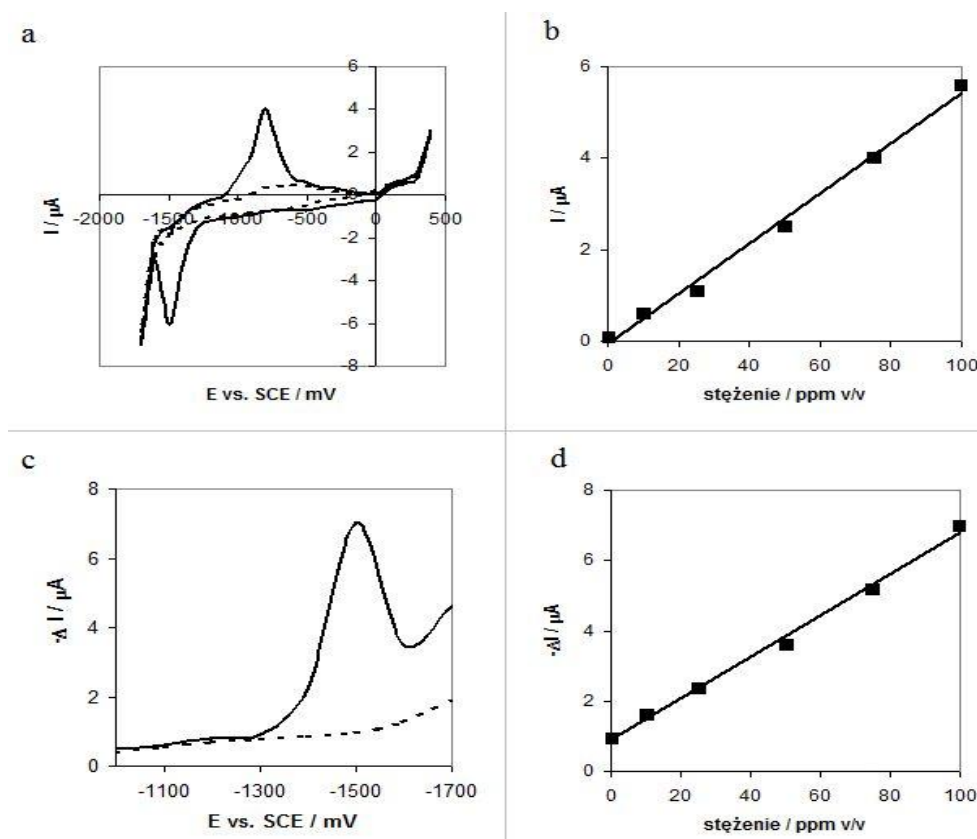
obu wersjach czujników zastosowano stały czas ekspozycji czujnika (20 min.) w środowisku gazowym zawierającym analit, po którym przeprowadzano pomiary elektrochemiczne. Wszystkie pomiary wykonywane były w temperaturze pokojowej. Pomiary cyklowoltamperometryczne i woltamperometrii fali prostokątnej prowadzono przy użyciu potencjostatu PAR 263A. W przypadku pomiarów cyklowoltamperometrycznych stosowano we wszystkich przeprowadzonych pomiarach szybkość zmian potencjału 100 mV/s. Parametry fali prostokątnej dobrano po uprzedniej optymalizacji za pomocą metody sympleksów i metody Gaussa (wykorzystanie złotego podziału kroku optymalizującego). Na podstawie tej optymalizacji najkorzystniejsze odpowiedzi czujnika otrzymywano, gdy fala prostokątna charakteryzowała się amplitudą 50 mV, częstotliwością 10 Hz, zaś skok potencjału stałego (schodkowego) wynosił 5 mV. Pomiary z wykorzystaniem obu technik elektrochemicznych przeprowadzano w warunkach, gdzie zastosowano określone stężenia mieszanin gazowych. W przypadku pierwszej wersji czujnika były to mieszaniny benzaldehydu z suchym syntetycznym powietrzem zawierającym 0, 10, 25, 50, 75, 100 ppm v/v benzaldehydu. W przypadku drugim były to mieszaniny benzaldehydu z argonem zawierającym 0, 2,5, 3,5, 7, 12, 35 ppm v/v benzaldehydu.

Krzywe kalibracyjne sporządzano na podstawie otrzymanych cyklowoltamperogramów i woltamperogramów fali prostokątnej dla potencjału, przy którym występował pik prądu katodowego w określonych stężeniach mieszanin wzorcowych. Parametry czujnika: granica wykrywalności (LOD) i czułość, były szacowane na podstawie otrzymanych krzywych kalibracyjnych.

3. Wyniki

3.1 Czujnik wg koncepcji Clarka

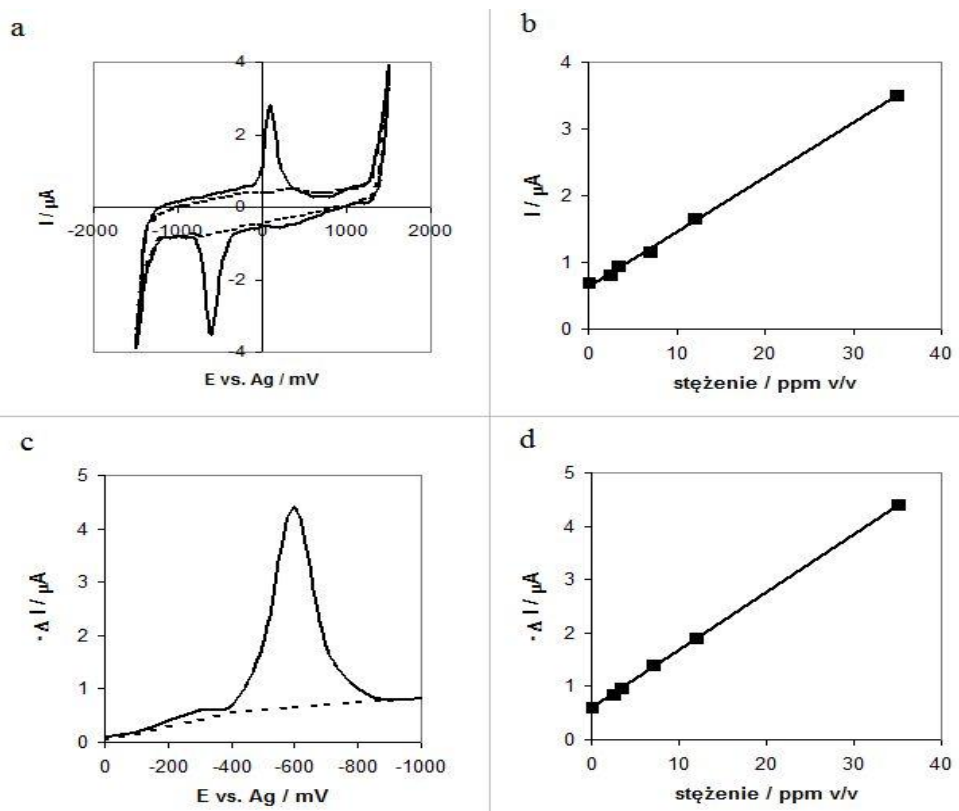
Na rysunkach 3a i 3c przedstawione są cyklowoltamperogramy (CV) i woltamperogramy fali prostokątnej (SWV) zarejestrowane dla czujnika w syntetycznym suchym powietrzu (linia przerywana) i w mieszaninie suche powietrze/benzaldehyd zawierającej 100 ppm v/v benzaldehydu. Zakres elektrochemicznej trwałości cieczy jonowej będącej elektrolitem zawiera się w przedziale od -1,65 V do 0,3 V. Na uzyskanych woltamperogramach można zaobserwować pik katodowy przy wartości potencjału -1,5 V względem elektrody odniesienia odpowiadający za redukcję benzaldehydu. Krzywe kalibracyjne przedstawione na rysunku 3b i 3d określające zależność wartości prądu pikowego od stężenia benzaldehydu w powietrzu pozwalają oszacować czułość czujnika jak i jego granicę wykrywalności. W tabeli 1 przedstawiono oszacowane wartości czułości i granicy wykrywalności, w obu przypadkach korzystniejszymi parametrami (niższe wartości LOD, wyższe wartości czułości) charakteryzował się czujnik dla którego techniką detekcyjną była woltamperometria fali prostokątnej. Wartość LOD była na poziomie 10,2 ppm v/v, a czułość na poziomie 59 nA/ppm.



Rys. 3. a) woltamperogramy CV uzyskane dla czujnika w środowisku syntetycznego powietrza (linia przerywana) i w środowisku benzaldehid/syntetyczne powietrze o stężeniu 100 ppm v/v benzaldehidu (linia ciągła);
 b) krzywa kalibracyjna otrzymana na podstawie woltamperogramów CV;
 c) woltamperogramy SWV uzyskane dla czujnika w środowisku syntetycznego powietrza (linia przerywana) i w środowisku benzaldehid/syntetyczne powietrze o stężeniu 100 ppm v/v benzaldehidu (linia ciągła);
 d) krzywa kalibracyjna otrzymana na podstawie woltamperogramów SWV. Potencjał elektrody roboczej względem elektrody odniesienia $E = -1,5 \text{ V}$.

3.2 Czujnik z komercyjnymi elektrodami firmy DropSens Co.

Na rysunku 4a i 4c przedstawione są cyklowoltamperogramy CV i woltamperogramy SWV zarejestrowane dla czujnika w środowisku argonu (linia przerywana) i w mieszaninie argon/benzaldehid, zawierającej 35 ppm v/v benzaldehidu. Zakres elektrochemicznej trwałości cieczy jonowej w tym układzie elektrod zawiera się w przedziale od $-1,2 \text{ V}$ do $1,3 \text{ V}$. Na uzyskanych woltamperogramach można zaobserwować pik katodowy, przy wartości potencjału $-0,6 \text{ V}$ względem elektrody odniesienia. Przeprowadzona kalibracja dla tego typu czujnika umożliwiła oszacowanie jego parametrów użytecznych: czułości i granicy wykrywalności. W tabeli 1 przedstawione wartości parametrów, również wskazują technikę SWV jako lepszą metodę detekcyjną. Uzyskana wartość LOD była na poziomie 1,1 ppm v/v, a czułość na poziomie 109 nA/ppm.



Rys. 4. a) woltamperogramy CV uzyskane dla czujnika w środowisku argonu (linia przerywana) i w środowisku benzaldehyd/argon o stężeniu 35 ppm v/v benzaldehydu (linia ciągła);
b) krzywa kalibracyjna otrzymana na podstawie woltamperogramów CV;
c) woltamperogramy SWV uzyskane dla czujnika w środowisku argonu (linia przerywana) i w środowisku benzaldehyd/argon o stężeniu 35 ppm v/v benzaldehydu (linia ciągła);
d) krzywa kalibracyjna otrzymana na podstawie woltamperogramów SWV. Potencjał elektrody roboczej względem elektrody odniesienia $E = -0,6$ V.

Tabela 1. Granica wykrywalności (LOD) i czułość obu wersji czujnika do oznaczania par benzaldehydu, w zależności od użytej techniki detekcyjnej.

Technika detekcyjna	CV		SWV	
	czułość [nA/ppm v/v]	LOD [ppm v/v]	czułość [nA/ppm v/v]	LOD [ppm v/v]
Czujnik wg koncepcji Clarka	55	11,6	59	10,2
Czujnik z komercyjnymi elektrodami firmy DropSens Co.	81	2,8	109	1,1

4. Podsumowanie

Przedstawione powyżej dwie wersje prototypowego czujnika do oznaczania stężenia benzaldehydu w atmosferze suchego, syntetycznego powietrza i argonu charakteryzowały się czułością wskazań na poziomie od 55 do 109 nA/ppm. Granica wykrywalności analitu była na poziomie stężeń 1,1-11,6 ppm v/v, co odpowiada 5-55 mg/m³. Wartości oszacowanych

parametrów zależały od użytej techniki detekcyjnej. We wszystkich przeprowadzonych pomiarach użycie woltamperometrii fali prostokątnej jak techniki detekcyjnej dla prototypowych czujników skutkowało osiągnięciem wyższej czułości wskazań czujnika oraz niższą granicą wykrywalności analitu. Wyniki badań wykazały możliwość zastosowania cieczy jonowej jako środowiska reakcji redox do oznaczania związków z grupy LZO. Ponadto, ciecz jonowa może również pełnić rolę membrany oddzielającej środowisko analitu od powierzchni elektrody roboczej. Zbudowane prototypy czujnika pracowały w sposób powtarzalny ze względnym odchyleniem standardowym poniżej 7% przez okres ok. 2 miesięcy.

Badania częściowo finansowane z Grantu KBN Nr N N305 363438.

Literatura

1. Cocker D.R., Mader B.T., Kalberer M., Flagan R.C., Seinfeld J.H.: The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol, *Atmos. Environ.*, 2001, 35, 6073-6085.
2. Christensen C.S., Skov H., Nielsen T., Lohse C.: Temporal variation of carbonyl compound concentrations at a semi-rural site in Denmark, *Atmos. Environ.*, 2000, 34, 287-296.
3. Rubio M.A., Zamorano N., Lissi E., Rojas A., Gutierrez L., von Baer D.: Volatile carbonylic compounds in downtown Santiago, Chile, *Chemosphere*, 2006, 62, 1011-1020.
4. Olsson M., Kjaellstrand J.: Low emission from wood burning in an ecolabelled residential boiler, *Atmos. Environ.*, 2006, 40, 1148-1158.
5. TGS 822, TGS 2201, Product Information, Figaro USA, Inc.
6. Kotarski M., Smulko J.: Noise measurement setups for fluctuations enhanced gas sensing, *Metrol. Meas. Syst.*, 2009, 16, 457-464.
7. Buzzeo M.C., Giovanelli D., Lawrence N.S., Hardacre C., Seddon K.R., R.G. Compton R.G.: Elucidation of the electrochemical oxidation pathways of ammonia in dimethylformamide and the room temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Electroanal.*, 2004, 16, 888-896.
8. Gębicki J., Kloskowski A.: Electrochemical sensor for measurement of volatile organic compounds employing square wave perturbation voltage, *Metrol. Meas. Syst.*, 2010, 17, 637-650.
9. Wei D., Ivaska A.: Applications of ionic liquids in electrochemical sensors, *Anal. Chim. Acta*, 2008, 607, 126-135.
10. Olivier H.: Recent developments in the use of non-aqueous ionic liquids for two-phase catalysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 146, 285-289.
11. Welton T.: Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 2071-2084.
12. Earle M.J., Seddon K.R.: Ionic liquids. Green solvents for the future, *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 1391-1398.
13. Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London 1991.