

## ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПЕРВИЧНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ (ДАТЧИКИ)

УДК 541.183.083.8

В. Н. ОХОТСКАЯ, Л. В. ЮШИНА  
(Новосибирск)

### ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕЦИФИЧНОСТИ АДСОРБЦИОННЫХ ДАТЧИКОВ

Приводятся результаты исследования характеристик специфичности адсорбционных датчиков для паров различных органических соединений, которые могут быть использованы при создании устройства для обнаружения паров пахучих веществ в газовой среде известного состава.

Для тонкого анализа химических веществ широко применяются микроаналитические методы (хроматографический, радиохимический и т. д.). Эти методы характеризуются весьма высокой чувствительностью, но они не селективны. Поэтому качественный анализ сложной смеси обычно требует довольно длительного времени.

Органы обоняния живых организмов, способные воспринимать и распознавать тысячи различных запахов и производить по запаху анализ газовой смеси, выгодно отличаются от существующих приборов газо-жидкостного анализа высоким быстродействием, не уступая им и в чувствительности. Поэтому вполне закономерен тот большой интерес, который проявляется к исследованию и моделированию обонятельного анализатора и его периферической части — обонятельных рецепторов, имеющих определенную специфичность восприятия запахов разного рода пахучих веществ [1].

Создание моделей обонятельных рецепторов с подобными характеристиками может дать возможность обнаружения некоторых паров в газовой среде или анализа газовой смеси.

Известно использование в качестве одной из моделей обонятельного рецептора адсорбционного датчика [2, 3] — полупроводникового термосопротивления (ПТС), покрытого адсорбирующей пленкой. Эти датчики могут иметь некоторую селективность к восприятию паров различных пахучих веществ, т. е. могут характеризоваться специфичностью адсорбции.

Селективность является важной характеристикой адсорбента и выражается в хорошем поглощении одних компонентов смеси газов и паров и в более слабом — других. Адсорбируемость паров данного вещества зависит как от условий (от температуры, давления, влажности), в которых происходит адсорбция, так и от природы адсорбента и адсорбата, их физической структуры и химического состава. Поэтому селективность адсорбента определяется структурой его поверхности, ее полярностью, размерами пор, их формой и расположением. Применение различных адсорбентов в виде пленок для покрытия термосопротивле-

Значения выходных сигналов устройства для разных пахучих веществ в милливольтгах

№ п.п.	Название пахучего вещества	Материал пленки адсорбционного датчика																	
		Лианеюла	Полистирол	Бокс	Желатин	Агар	Гидроновая кислота	Орг. стекло	Цапонлак	Шлак	Эмалит	Вакеитовый лак	Полиэтилдиоксан	Полифенилдиоксан	Силккатный кварц	БФ-2	БФ-4	БФ-6	Кварц
1	Вода	6,3	2,3	3,7	15,0	36,0	11,5	4,15	5,7	2,6	4,3	5,2	2,85	3,7	9,4	7,4	7,15	2,3	1,4
2	Аммиак	9,1	-0,6	3,7	40,7	38,0	11,15	4,6	9,15	5,7	6,85	4,85	6,0	6,3	7,15	7,4	4,3	4,6	2,0
3	Метиловый спирт	5,4	1,4	0,85	-5,4	-3,15	1,3	3,2	7,15	2,85	9,15	15,0	20,4	11,85	-1,7	3,85	5,4	13,9	1,4
4	Этиловый спирт	3,7	0,6	0,85	2,6	4,85	2,85	1,4	2,0	1,6	8,7	3,2	15,7	4,6	2,15	1,7	1,7	4,6	0,85
5	n-Гептиловый спирт	0,6	0,85	-	-0,6	-	-0,4	0,6	0,4	-1,15	-	1,7	1,7	1,4	-	0,6	-0,85	-0,3	-
6	Амиловый спирт	1,4	-0,3	-	-	-	-	-	-0,6	-0,85	-	0,3	11,7	3,2	-	0,2	-1,15	-3,2	-
7	Изоамиловый спирт	0,6	1,7	-6,6	1,15	-	-	-	-	0,3	-0,6	-0,3	5,5	1,4	-	5,7	-	1,15	-
8	Этилентликоль	0,85	-0,6	-0,6	-2,85	-1,4	-1,15	-0,85	0,7	0,85	-0,85	-1,7	2,85	-	-	0,6	-0,85	-1,4	-0,85
9	Глицерин	-	-	-	-	-	-0,6	-	-0,3	-	-	-0,4	-0,85	1,15	1,15	-	-0,15	1,7	-0,3
10	Муравьиная кислота	9,7	4,6	1,15	50,0	89,0	3,4	8,0	7,15	14,0	3,5	15,5	5,5	5,7	8,9	5,4	15,7	12,3	3,2
11	Уксусная кислота	2,3	0,3	5,2	1,0	1,4	-0,6	1,4	5,15	-0,4	2,85	2,0	11,5	1,4	44,5	1,4	2,85	9,8	2,0
12	Изовалериановая кислота	1,4	0,15	0,6	1,7	2,6	1,15	0,6	1,15	-	0,6	0,6	3,15	2,0	4,85	-	1,15	-	0,3
13	Капроновая кислота	0,6	-	-	-	0,85	0,6	-	-	-	-0,85	-	2,0	1,15	-	-	-	0,3	-
14	Каприловая кислота	-	-0,6	5,7	-	-	0,85	0,6	-1,15	-0,3	-0,6	-0,85	1,15	0,6	1,4	1,15	-0,4	-0,6	-
15	Каприновая кислота	0,3	0,6	2,9	-0,6	-	0,85	-	0,6	0,15	-	0,3	-0,3	1,15	-	-	-0,3	-	-

16	Ацетон	16,7	1,7	1,4	3,7	3,4	0,85	1,4	20,9	0,3	47,2	1,7	27,8	20,95	1,7	0,85	2,3	4,3	4,0
17	Метилэтилкетон	0,6	0,6	—	-1,4	—	-1,15	—	13,9	-0,85	0,3	-0,6	25,9	14,0	0,3	—	-0,6	-1,4	3,4
18	Дихлорэтан	1,2	0,85	0,6	0,85	0,6	-0,6	0,85	0,3	-0,6	—	0,6	25,0	8,2	1,4	0,6	0,7	1,15	4,4
19	Этилацетат	—	0,6	0,3	-0,3	1,4	0,6	0,85	8,0	-0,3	2,85	0,6	30,55	10,55	0,85	1,7	0,6	1,15	2,0
20	Амлацетат	2,6	—	—	-0,3	—	0,3	—	1,6	—	-0,6	0,3	15,7	4,6	-0,3	0,6	-0,6	—	4,4
21	Хлороформ	2,85	—	0,3	-0,6	-0,3	0,85	-0,3	1,4	-0,7	—	-0,3	47,2	12,0	0,3	0,85	0,85	13,7	2,3
22	Бромоформ	-2,3	-0,3	6,6	11,0	5,7	6,3	-0,4	5,15	-0,6	-3,15	2,85	14,85	2,3	9,4	2,6	5,7	9,8	6,3
23	Иодоформ	0,85	-1,2	-0,3	0,85	—	—	-0,6	-1,7	—	-0,6	—	2,0	0,85	0,85	—	-0,85	0,85	—
24	Этиловый эфир	2,3	0,85	1,4	3,45	4,3	3,4	1,4	3,4	-0,6	1,4	2,3	56,9	12,6	1,4	1,4	2,2	2,85	1,3
25	Бензол	0,6	0,6	1,15	-0,3	0,6	-0,6	0,3	0,6	—	—	0,3	26,8	12,6	0,4	0,6	0,6	0,3	1,15
26	Толуол	2,3	-0,3	0,3	—	0,6	-0,4	—	—	—	-0,6	—	41,65	2,6	—	1,15	0,6	0,85	2,6
27	o-Толуидин	3,2	-1,2	—	8,6	—	3,4	—	0,6	0,15	2,6	2,85	0,85	3,4	1,4	0,8	0,6	2,0	—
28	Ксилол	—	—	0,3	—	0,6	0,3	—	0,3	—	-0,85	—	18,5	2,0	—	1,4	0,7	0,3	2,3
29	Фенол	0,3	—	0,85	—	—	—	—	—	—	—	1,15	0,6	0,85	—	-0,6	—	—	—
30	Нитробензол	2,85	—	0,3	0,3	—	-0,85	0,6	—	-0,85	-1,15	3,7	—	1,4	—	1,4	-0,3	1,7	—
31	Анилин	1,4	-1,7	—	0,85	—	—	0,3	—	—	-0,85	—	—	0,85	0,85	1,15	-1,15	1,15	—
32	Нафталин	-0,85	—	0,3	—	0,3	—	—	—	—	0,3	—	0,3	0,3	—	—	—	—	0,15
33	Тиофен	2,3	0,85	-2,0	3,45	—	-0,3	—	1,15	-2,0	1,4	3,45	26,8	11,4	-0,6	2,0	—	0,85	—
34	Пиридин	—	-1,15	1,15	-1,7	16,3	-1,4	-0,85	18,8	—	7,0	16,3	36,0	13,9	-0,3	0,85	-0,6	—	6,0
35	Камфара	—	—	—	—	0,4	—	-0,4	—	—	—	-0,3	2,85	-2,0	—	—	-0,7	-0,3	0,3
36	Ментол	0,85	—	—	1,7	0,6	—	—	0,6	—	—	—	1,15	1,15	—	1,7	—	—	—
37	Скипидар	1,15	—	1,15	1,7	2,0	1,4	0,6	0,85	—	0,85	0,6	11,3	1,7	0,3	0,85	0,6	0,6	0,85
38	Гваякол	1,15	1,7	—	5,15	1,4	2,6	—	0,3	—	1,3	1,4	1,7	1,4	—	-1,4	-0,85	-2,0	—
39	Бензин	0,7	0,3	-0,3	—	0,85	-0,85	0,4	-0,6	—	0,6	0,4	25,0	3,7	1,3	1,7	0,6	-1,15	2,85

ний позволит получить набор датчиков с разными адсорбционными характеристиками, который может служить для анализа газов и паров пахучих веществ.

На рис. 1 представлена блок-схема установки для исследования специфичности адсорбционных датчиков. Датчик 1 и полупроводниковое термосопротивление 2, предназначенное для температурной компенсации устройства, устанавливаются в стеклянной трубке, через которую

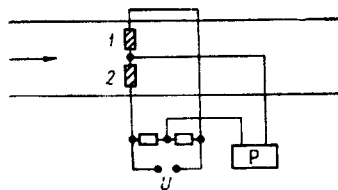


Рис. 1.

пропускаются пары пахучих веществ или воздух, необходимый для восстановления адсорбирующей способности пленки. Концентрация паров пахучих веществ в воздухе соответствует давлению насыщенных паров; скорость паров газовой смеси или воздуха поддерживается постоянной (0,7 см/сек); температура газовой смеси или воздуха составляет в среднем 22° С. Адсорбционный датчик и полупроводниковое термосопротивление включаются в смежные плечи моста. Мост уравнивается при пропускании чистого воздуха через трубку с термосопротивлениями. Когда же пропускаются пары пахучего вещества, адсорбция этого вещества на пленке датчика вызывает его нагрев и появление некоторого сигнала на выходе моста. Амплитуда этого сигнала определяется разностью температур датчика и компенсационного термосопротивления, т. е. характеризует пару адсорбционный датчик — полупроводниковое термосопротивление. Появление паров различных веществ обуславливает определенные значения амплитуд выходных сигналов вследствие специфичности адсорбции этих паров на пленке датчика. Зависимость амплитуды выходных сигналов от вида паров, воздействующих на пленку датчика, представляет собой характеристику специфичности датчика.

Авторами были определены характеристики 18 датчиков с различными пленками для 39 пахучих веществ (см. таблицу). Полученные характеристики дают возможность сделать вывод о разной чувствительности пленок к исследуемым пахучим веществам, об их специфичности.

Так, например, к числу датчиков с относительно высокой чувствительностью к отдельным пахучим веществам можно отнести датчики с пленками из диацетилцеллюлозы, агара, эмалита, полиэтилгидросилоксана, силикатного клея и т. д. Датчики же с пленками из полистирола, воска, гиалуроновой кислоты, оргстекла, клея БФ-2, клея 88 отличаются крайне низкой чувствительностью даже к хорошо адсорбируемым на них парам. Некоторые пленки, например пленки из воска и гиалуроновой кислоты, весьма нестабильны вследствие изменения во времени их адсорбционных характеристик.

Следует отметить, что исследуемые датчики обладают очень низкой чувствительностью к парам некоторых органических веществ и в ряде случаев вообще не реагируют на их появление. К числу таких веществ можно отнести глицерин, *n*-гептиловый спирт, анилин, нафталин, фенол, йодоформ, ментол, камфару. Их пары при комнатной температуре имеют довольно низкие парциальные давления. Возможно, это и является основной причиной низкой чувствительности датчиков.

На рис. 2—13 характеристики специфичности некоторых датчиков представлены в виде графиков, на которых по оси ординат отложены значения выходных сигналов для пахучих веществ, обозначенных порядковыми номерами в соответствии с таблицей.

Специфичность датчиков такова, что их чувствительность к парам

различных пахучих веществ различна и характеристики каждого из датчиков имеют свои отличительные особенности.

Так, датчик с пленкой из диацетилцеллюлозы (см. рис. 2) чувствителен к парам ацетона, муравьиной кислоты, водного раствора аммиака, воды, парам метилового спирта.

Пленка из воска (см. рис. 3) дает возможность получить датчик, не реагирующий на пары спиртов и ацетона, но обладающий все же некоторой чувствительностью к кислотам (уксусной, каприловой) и бромформу.

Датчик с пленкой из желатина (см. рис. 4) характеризуется высокой, но не одинаковой чувствительностью к парам муравьиной кислоты, аммиаку, воде, этилацетату, *o*-толуидину и очень малой чувствительностью — к спиртам и кислотам (кроме муравьиной). Пленка из агара (см. рис. 5) характеризуется тем же с незначительными отклонениями.

Датчик с пленкой из цапонлака (см. рис. 6) чувствителен к парам ацетона, метилэтилкетона, пиридина и реагирует на пары изоамилового спирта и этилацетата.

Некоторое сходство имеют характеристики пленок из шеллака и клея БФ-2, БФ-4, БФ-6. Датчики с этими пленками чувствительны к парам муравьиной кислоты и нечувствительны к ацетону. Однако можно убедиться в том, что, помимо разной чувствительности к муравьиной кислоте, эти датчики отличаются и тем, что один из них (с пленкой из БФ-2) реагирует на изоамиловый спирт (см. рис. 7), а второй (с пленкой из БФ-6) — на хлороформ и уксусную кислоту (см. рис. 8).

Высокую чувствительность к парам ацетона имеет датчик с пленкой из эмали (см. рис. 9). Его характеристики напоминают характеристики датчика с пленкой из диацетилцеллюлозы по реакции на пары воды, водного раствора аммиака, метилового и этилового спиртов. Отличительной особенностью этой пленки является реакция на пары этилацетата и пиридина.

Чувствительность к парам метилового спирта, муравьиной кислоты и пиридина примерно одинакова для датчика с пленкой из бакелитового лака (см. рис. 10).

Датчики с пленками из гидрофобизирующих кремнийорганических жидкостей — полиэтилгидросилоксана и полифенилсилоксана — имеют малую чувствительность к воде. Первый из этих датчиков (см. рис. 11) в отличие от всех ранее описанных имеет большую реакцию на пары эфира, хлороформа, бензола, толуола, пиридина и других веществ. Второй (см. рис. 12) менее чувствителен, в частности, к парам толуола, этилового эфира.

Датчик, покрытый силикатным клеем (см. рис. 13), отличается высокой чувствительностью к парам уксусной кислоты, довольно хорошо реагирует на пары воды, муравьиной кислоты, бромформа, нечувствителен к спиртам.

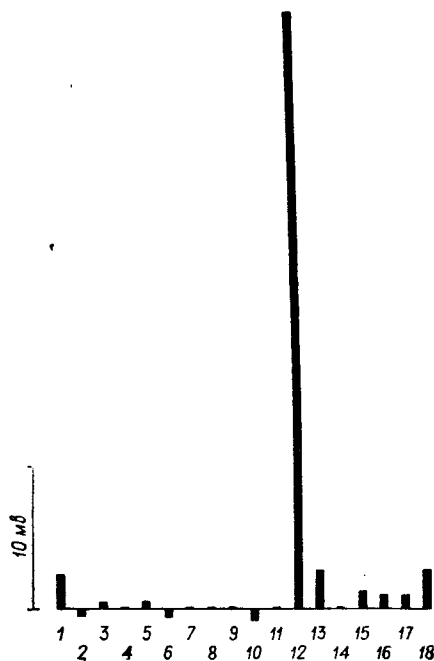


Рис. 14.

Следует отметить, что приведенные характеристики специфичности датчиков имеют некоторое сходство с результатами электрофизиологических исследований селективности обонятельных рецепторов, проведенных Джестилендом [1]. При исследовании реакций (ответов) обонятельных рецепторов лягушки на пары пахучих веществ оказалось, что они относительно активно отвечают на несколько или по крайней мере

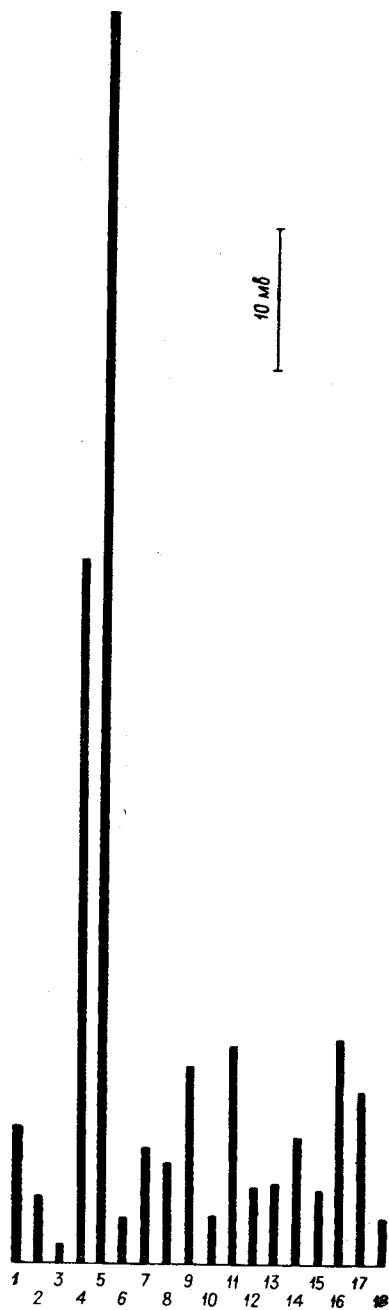


Рис. 15.

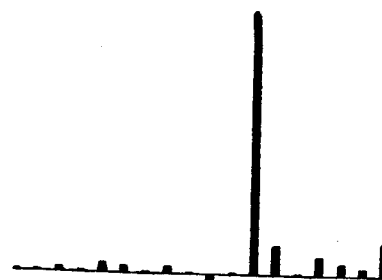


Рис. 16.

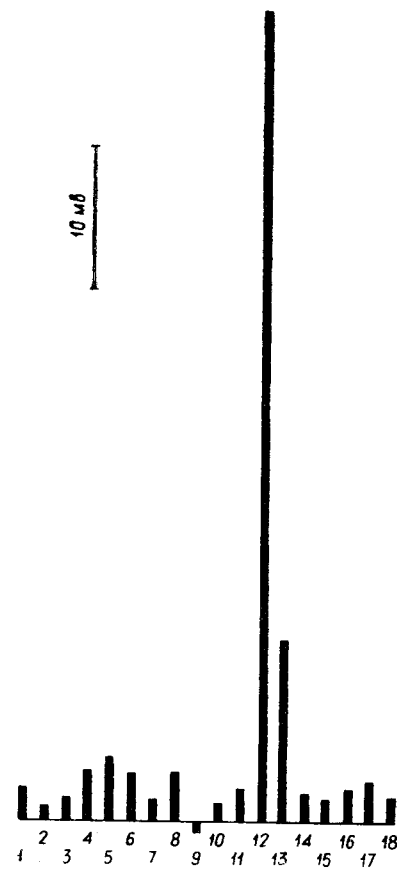


Рис. 17.

на один из 25 запахов и имеют более слабые реакции на многие другие запахи.

Большая часть рецепторных клеток отвечает на целый ряд пахучих веществ. По ответам на стимулирование разными пахучими веществами Джестиленд условно подразделяет рецепторы на 8 типов, однако эта классификация характеризуется большим перекрытием: на одно и то же вещество может реагировать несколько типов рецепторов, одна и та же группа рецепторов чувствительна к пахучим веществам, имеющим разные типы запахов, относящихся к различным классификационным группам согласно стереохимической теории обоняния [4]. Так, например, одна группа рецепторов хорошо реагирует на лимонен, камфару, пинен и более слабо на  $CS_2$ , вторая — на кумарин и мускус, третья — на масляную, валериановую, меркаптановую кислоты и циклогексанол. Четвертая группа чувствительна к парам бензальдегида, нитробензола, бензонитрила, мускуса и амилового спирта. Пятая группа воспринимает запах пиридина, мускуса, коричневого альдегида и *n*-бутанола. Мускус — наиболее сильный стимул для рецепторов шестой группы, мало чувствительных к бензальдегиду и нитробензолу, а пиридин оказывает наибольшее воздействие на рецепторы седьмой группы. Восьмая группа реагирует на *n*-бутанол, этилбутират, амиловый спирт, гераниол. Вероятно, существуют и другие типы рецепторов. Возможно также, что количество групп рецепторов значительно меньше восьми. Однако пока нет достаточных оснований для установления точного количества групп.

Пользуясь характеристиками специфичности адсорбционных датчиков с разными покрытиями, пары органических соединений можно охарактеризовать зависимостью величины выходных сигналов этих датчиков от типа (номера) датчика, взяв соответствующую строку таблицы. Примеры «адсорбционных» характеристик пахучих органических соединений (рис. 14—18) показывают, что такие характеристики совершенно однозначно определяют вид органического соединения, вернее — его паров.

Следует также отметить, что адсорбционные характеристики веществ с различными запахами — толуола (см. рис. 14) и муравьиной кислоты (см. рис. 15) — будут отличаться значительно больше, чем характеристики веществ, более близких по запаху, например толуола (см. рис. 14) и ксилола (см. рис. 16), этилового эфира (см. рис. 17) и хлороформа (см. рис. 18).

Определение такого рода адсорбционных характеристик для паров пахучих соединений и выяснение связи между адсорбционными характеристиками и запахом, возможно, позволят представить запах веществ некоторой упорядоченной последовательностью чисел — выходных сигналов датчиков.

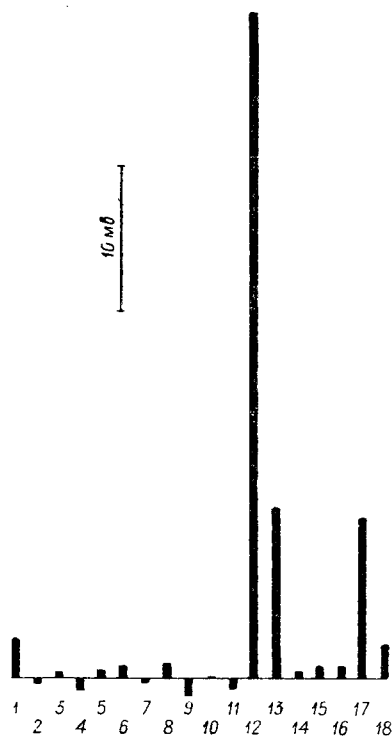


Рис. 18.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Gesteland, J. Y. Lettvin, W. H. Pitts and Aristides Rojas. Odor Specificities of the Frog's Olfactory Receptors.— Olfaction and Taste. Proc. First Int. Symp Wenner-Gren Center, Stockholm, 1963.
2. R. W. Moncrieff. An Instrument for Measuring and Classifying Odors.— Journal of Applied Physiology, 1961, v. 16, № 4.
3. H. H. Friedman, D. A. Mackay, H. L. Rosano. Odor Measurement Possibilities via Energy Changes in Cephalin Monolayers.— Annals of the New York Academy of Sciences, 1964, v. 116, № 2.
4. J. E. Amoore, J. W. Johnston, Martin Rubin. The Stereochemical Theory of Odor.— Scientific American, 1964, № 2.

*Поступила в редакцию  
31 декабря 1965 г.,  
окончательный вариант —  
3 февраля 1966 г.*

---