

УДК 543.62

СПОСОБ ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЬЕЗОДЕТЕКТОРА

Т.А. Кучменко, Р.У. Умарханов

*ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет
инженерных технологий»,
факультет экологии и химической технологии
394000 Воронеж, пр. Революции, 19
Rus_270487@mail.ru*

Поступила в редакцию 26 января 2012 г.

Разработан способ экспресс-оценки качества азотсодержащих минеральных удобрений (на примере аммиачной селитры и нитроаммофоски) с применением химических газовых пьезосенсоров. Предложено определять аммиачный азот путем вытеснения из водных растворов удобрений и измерения его концентрации в равновесной газовой фазе. Правильность способа проверена по стандартной методике методом «введено-найдено», показана хорошая сходимости результатов определения, при этом существенно снижаются экономические и временные затраты на проведение анализа.

Ключевые слова: аммиак, нитроаммофоска, аммиачная селитра, качество, экспресс-анализ, пьезосенсор.

Кучменко Татьяна Анатольевна – доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий».

Область научных интересов: разработка и применение в анализе систем с искусственным интеллектом на основе газочувствительных пьезосенсоров с наноструктурами, применение в различных областях анализа.

Автор 360 публикаций.

Умарханов Руслан Умарханович – аспирант третьего года обучения кафедры физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий».

Область научных интересов: разработка нового аналитического оборудования для анализа газов на основе наноструктурированных масс-чувствительных пьезосенсоров.

Автор 50 публикаций, в том числе 5 патентов.

Рациональное природопользование входит в число приоритетных направлений развития России [1] и наиболее простым решением этой проблемы является применение качественных минеральных удобрений, к основным характеристикам которых относят гигроскопичность, слеживаемость, рассеиваемость и концентрацию питательных элементов в усвояемой растительными организмами форме, в первую очередь N, P и K - главных элементов минерального питания, потребляемых растениями, или макроэлементов. Если в удобрении содержится один из этих трех главных питательных элементов, то оно входит в группу макроудобрений. На долю простых (односторонние) и комплексных (многосторонние) минеральных удобрений, содержащих азот в какой-либо форме (аммонийный, нитратный, амидный), приходится около 60 % от всех производимых наименований. Основную долю в общем объеме выработки минеральных макроудобрений составляют гранулирован-

ные (1-4 мм), которые удобны для применения вследствие малой гигроскопичности, меньшей слеживаемости при транспортировании и хранении, лучшего рассеивания.

Стандартные методики определения качества удобрений (ГОСТы 30181.1-9 – 94) включают многостадийную подготовку пробы вещества, трудоемкий анализ с использованием широкого набора реактивов и лабораторной посуды, часто длительный (до 4.5 часов), имеют ограничения по содержанию определяемого азота [2].

При рутинном анализе доминирующее значение приобретает время проведения всех операций, поэтому актуальна разработка более простых, менее реактивовзатратных способов оценки качества жидких и гранулированных минеральных удобрений в широком диапазоне содержаний основного компонента, в частности азота, и разных по агрегатному состоянию.

Цель исследования – разработка нового способа определения содержания аммонийного азота в минеральных удобрениях сложного состава, концентратах аммиака вытеснительным методом с последующим детектированием аммиака высокоселективным химическим пьезосенсором.

Исходной информацией для решения поставленной задачи явились, с одной стороны, аналитические характеристики существующих методик, особенности подготовки пробы вещества и способов детектирования, определяющих правильность, селективность и границы возможных содержаний аммиака в равновесной газовой фазе после вытеснения из различных видов азотсодержащих удобрений. С другой стороны, учитывались ограничения и решались проблемы существующих способов определения качества удобрений и доли основного компонента [3].

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбраны одностороннее (аммиачная селитра) и многостороннее комплексное (нитроаммофоска с различным содержанием азота, фосфора и калия) минеральные удобрения, в которых азот присутствует в аммонийной и нитратной форме на уровне 15-38 % мас.

Для оптимизации характеристик детектирующего устройства, таких как селективность, чувствительность определения, минимальный уровень шумов и быстрота настройки базовой линии, а также для градуировки по стандартным газовым смесям, применяли растворы аммиака различной концентрации и триэтиламина (ТЭА).

Для разработки методики, проверки правильности подготовки пробы вещества и определения содержания аммонийного азота в удо-

брениях применяли коммерческие и химически чистые препараты нитрата аммония, водный раствор аммиака с массовой долей 10.0 %.

Подготовка пробы вещества заключалась в отборе средней пробы образца определенной массы, растворении в дистиллированной воде и последующем вытеснении аммиака гидроксидом натрия в закрытом пробоотборнике. Фиксированный объем равновесной газовой фазы над раствором удобрения, содержащего аммиак, отбирали индивидуальным пробоотборником и вводили шприцем в ячейку детектирования с одним химическим пьезосенсором.

Химические сенсоры изготавливали на основе пьезоэлектрических кварцевых резонаторов (ПКР) ОАВ–типа марки РК 169 с базовой частотой колебаний 10 МГц и серебряными электродами диаметром 5 мм, на которые методом статического испарения капли и ультразвукового суспензирования наносили тонкую пленку полидиэтиленгликольсукцината (ПДЭГС) и массив многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных комплексообразующими солями циркония соответственно (МУНТ/AZr).

Покрывают наносили так, чтобы масса их после десольватации свободного растворителя соответствовала ранее установленной оптимальной [4]. Однако для легких газов (NH_3 , H_2O) такие селекторные слои ранее не применялись, поэтому для максимизации чувствительности микровзвешивания паров аммиака варьировали массу ПДЭГС на электроде в диапазоне 5-40 мкг, а для твердофазного сорбента изменяли содержание модификаторов от 10 до 70 % мас.

Исходной аналитической информацией при разработке высокочувствительного пьезосенсора являются: максимальный отклик при экспонировании его в парах аммиака определенной концентрации (ΔF_{max} , Гц), чувствительность микровзвешивания, время регенерации системы, сорбционная емкость пленки (оцениваемая как отношение массы сорбата к единице массы сорбента), коэффициенты селективности по отношению к ТЭА и H_2O , метрологические характеристики сигнала, а также дрейф базовой линии пьезосенсора после регенерации ячейки детектирования потоком осушенного лабораторного воздуха с расходом 1200 см³/мин в течение 5 мин.

Для определения концентрации паров аммиака в равновесной газовой фазе над раствором с последующим определением его в удобрении в пересчете на аммонийный или общий азот использовали одноканальный анализатор газов «САГО» (ООО «Сенсорные технологии») на основе одного пьезосенсора и ячейки детектирования с объемом камеры 20 см³ [5] (рис. 1).

Микроструктурные исследования пленок сорбентов проводили на кафедре химии Липец-

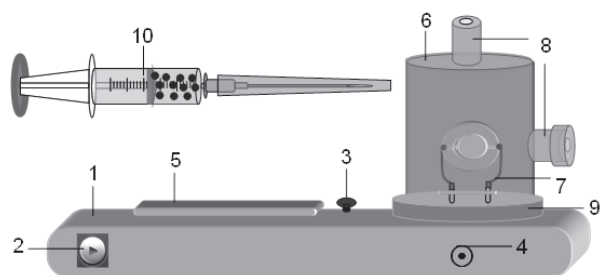


Рис 1. Общий вид пьезодетектора «САГО»: 1 – корпус газоанализатора; 2 – кнопка «вкл.-выкл.»; 3 – индикатор состояния; 4 – гнездо для дополнительного питания и подзарядки; 5 – цифровое табло; 6 – ячейка детектирования; 7 – измерительный элемент; 8 – патрубки для ввода пробы и регенерации ячейки детектирования; 9 – дно ячейки детектирования с держателями измерительного элемента; 10 – пробоотборник

кого государственного технического университета (ЛГТУ) совместно с научной группой проф. Ермолаевой Т.Н. на атомно-силовом микроскопе SolverP47-PRO, работающем в полуконтактном режиме, используя метод постоянной силы и кантилеверы с радиусом закругления 3 нм с резонансной частотой сканирования в диапазоне 120–180 кГц. Изучены поверхности ПДЭГС и МУНТ/AZr как в парах воздуха, так и при внесении в систему паров аммиака. Измерения проводились с интервалом 5 мин до, во время и после экспонирования ($t_{\text{экс}}$, мин) в парах аммиака. Для оценки поверхности использовали параметры шероховатости: H_{max} , нм – максимальная высота; Sa , нм – средняя шероховатость; Sz , нм – высота 10-ти точек; Sq , нм – среднеквадратичное значение шероховатости.

Обсуждение результатов

Ранее была показана возможность использования химических пьезосенсоров для решения задач по оценке степени порчи пищевых продуктов, вызываемой деструкцией белков с выделением летучих оснований азота и уровня активности инфекции *Helicobacter pylori* в желудочно-кишечном тракте по уреазному тесту [6]. При этом установлено, что для определения малых концентраций аммиака (на уровне 1-10⁻¹ ppm) необходимо формирование на электродах ПКР селективных слоев с повышенным сродством к аналиту, например, на основе азотно-кислого цирконила в качестве наиболее эффективного комплексообразователя на подложке из полистирола, сульфосалициловой кислоты [7], кислотно основных индикаторов – бромкрезолового зеленого, метилового красного [8], некоторых полимерных сорбентов – прополиса, полиэтиленгликоль адипината [9]. Однако при ярко выраженной селективности и высокой чувствительности детектирования аналитов хемосорбенты характеризуются длительным временем регенерации (более 10 мин), заметным отрицательным дрейфом базовой линии (неполная регенерация), малыми износостойкостью и временем жизни, обеспечивающими незначительный срок эксплуатации (часто менее 10 измерений) детектирующего элемента с необходимостью его замены, постоянным контролем правильности измерения и построением новых градуировочных зависимостей. Кроме того, детектирование больших концентраций аммиака, других летучих оснований азота приводит к отравлению покрытий и преждевременной их деструкции.

Более предпочтительным для решения поставленной задачи является применение детектирующего элемента на основе полимерных сорбентов, для которых характерны простота нанесения пленки, хорошая воспроизводи-

мость сорбционных свойств, высокая сорбционная емкость, обеспечивается практически полная регенерация, длительное сохранение аналитических характеристик без замены. В идентичных условиях получены, рассчитаны и сопоставлены некоторые характеристики пьезосенсоров на основе ПДЭГС, проявляющего повышенное сродство к летучим основаниям азота [10] и твердофазного сорбента на основе МУНТ/AZr (табл. 1).

Кроме заметно большей сорбционной емкости к парам аналита по сравнению с МУНТ/AZr, ПДЭГС длительнее регенерируется, но обеспечивает большую чувствительность пьезо-варцевого микровзвешивания паров аммиака в широком диапазоне концентраций, в том числе больших (до 100 ppm). В то время как твердофазный хемосорбент обеспечивает высокую экспрессность детектирования аналитического сигнала пьезосенсора (менее 10 с) и регенерации (не более 2 мин), но меньшую сорбционную емкость и обеспечивает линейность отклика только в зоне малых содержаний аммиака. Коэффициент селективности полимерного сорбента низкий при детектировании аммиака в присутствии основного мешающего компонента – ТЭА, часто встречающегося при анализе пищевых продуктов, биоматериалов, но выше чем у МУНТ/AZr. Однако по отношению к основному мешающему компоненту, при анализе материалов и растворов – парам воды, коэффициент селективности ПДЭГС выше и на порядок больше, чем для МУНТ/AZr, что позволяет определять низкие концентрации аммиака в присутствии значительного количества воды. При этом по-

Таблица 1

Аналитические характеристики пьезосенсоров с пленками ПДЭГС и МУНТ/AZr к парам аммиака

Характеристики	ПДЭГС	МУНТ/AZr
Чувствительность, Гц·м ³ /мг	53	19
Коэффициент селективности (NH ₃ /ТЭА)	0.16	0.04
Коэффициент селективности (NH ₃ /H ₂ O)	9.8	1.9
Дрейф базовой линии, Гц	±8	±2
Время регенерации системы, мин	до 8	до 2
Сорбционная емкость покрытия, а·10 ³	9.88	7.67
Погрешность, Δ %	8.5	4.5

грешность измерения аналитического сигнала (А.С.) пьезосенсора на основе ПДЭГС больше, чем МУНТ/AZr, но не превышает 10 %.

Поэтому для разработки детектирующего элемента анализатора газов для определения качества азотсодержащих минеральных удобрений и детектирования как малых, так и

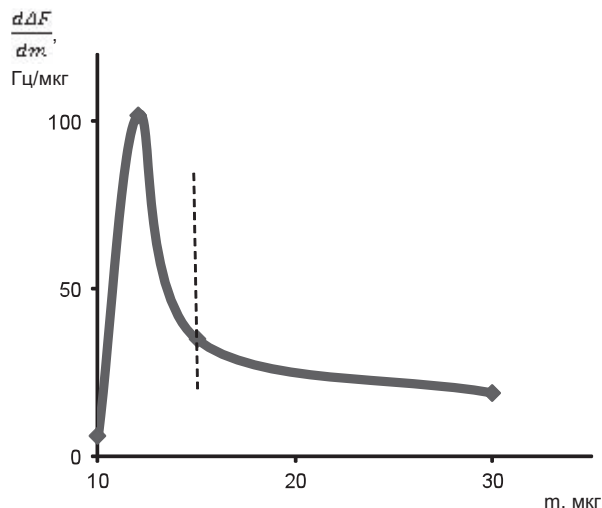


Рис 2. Скорость изменения отклика пьезосенсора $d\Delta F/dm$ от массы m нанесенной на электроды ПКР пленки ПДЭГС в парах аммиака

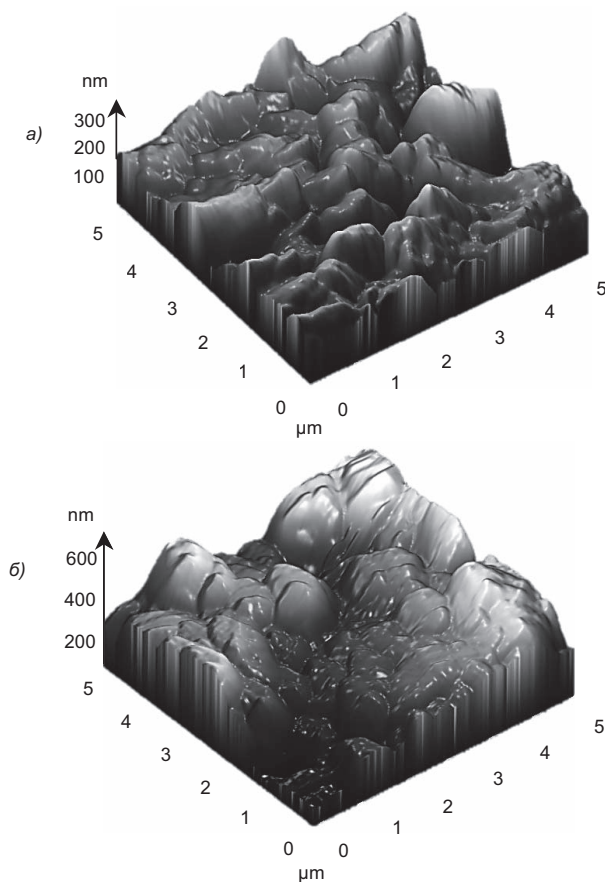


Рис. 3. Изменение микроструктуры поверхности пленки ПДЭГС (масса на электроде 20 мкг) до (а) и после (б) взаимодействия с парами аммиака ($C = 1 \text{ г/дм}^3$)

больших концентраций аммиака в равновесной газовой фазе над их водными растворами, предпочтительнее полимерное покрытие - ПДЭГС.

На следующем этапе эксперимента изучена зависимость величины аналитического сигнала пьезосенсора от массы полимера на электродах GRH (рис. 2).

Установлено, что при сорбции аммиака для обеспечения метрологически надежного А.С. и уменьшения влияния на результаты анализа стадии замены измеряемого элемента при износе предпочтительно нанесение на используемый тип ПКР массы пленки в диапазоне 15-30 мкг ($75\text{-}150 \text{ мкг/см}^2$).

Стабильность базовой линии пьезосенсора обеспечивается полнотой регенерации селекторного слоя, что связано с механизмом сорбционно-десорбционных взаимодействий в системе. С применением метода атомносиловой микроскопии (АСМ) изучена микроструктура пленки ПДЭГС до и после взаимодействия с аммиаком (рис. 3), рассчитаны основные параметры шероховатости поверхности (табл. 2). В системе с ПДЭГС параметры шероховатости уменьшаются при сорбции паров аммиака экспоненциально, идентично сорбционным кривым, и увеличиваются при десорбции. Установлено, что при взаимодействии паров аммиака с ПДЭГС размер максимальной высоты профиля увеличивается в 1.5 раза.

Обратимость сорбции подтверждают значения параметров шероховатости поверхности до и после взаимодействия с парами аналита, которые воспроизводятся практически до исходных значений (табл. 2). При этом следует отметить, что эксперимент проводился в жестких условиях экспонирования пленки в парах аммиака высокой концентрации (1 г/дм^3). При более низких концентрациях достигаются еще большая полнота восстановления параметров поверхности. На основании результатов микроструктурных исследований пленки ПДЭГС до и после взаимодействия с аммиаком подтвержден воспроизводимый характер изменения поверхности и объясняются высокие эксплуатационные характеристики пьезосенсора с этой селекторной пленкой на электродах.

Еще одним немаловажным фактором при разработке детектирующего элемента является выбор величины – возможного А.С., определяемого по результатам измерения и наиболее адекватно и линейно зависящего от содержания аналита. В пьезокварцевом микровзвешивании наряду с традиционным А.С. (ΔF_{max} , Гц), близким по природе к высоте пика на хроматограмме, применяется параметр, идентичный площади пика на хроматограмме, т.е. площадь под выходной кривой пьезодетектора S , Гц·с (хроночастотаграмма, зависимость отклика пьезосенсора

Таблица 2

Изменение показателей шероховатости ПДЭГС при экспонировании в парах аммиака и десорбции

Операция	$T_{\text{эксп}}$, мин	H_{max} , нм	Sa , нм	Sz , нм	Sq , нм
Сорбция	5	992	143	499	176
	10	721	68	355	87
	15	583	59	293	74
Десорбция	5	743	105	370	130
	10	873	107	439	131
	15	974	144	488	177

ΔF от времени). Установлено, что при экспонировании пьезосенсора в стандартных газовых растворах аммиака для каждого из А.С. идентичны градуировочные функции (рис. 4), т.е. в рамках поставленной задачи не требуется обеспечивать расчет дополнительного параметра по результатам пьезокварцевого микровзвешивания S в алгоритме программы обработки данных и можно пользоваться ΔF_{max} и $S_{\text{пика}}$.

На следующем этапе эксперимента оптимизировали стадию подготовки проб комплексных минеральных удобрений к анализу. Аналогично методикам ГОСТ 30181.9-94 [3], применяли следующую схему подготовки пробы: взвешивали две средние пробы образца определенной массы с точностью ± 0.005 г, растворяли в дистиллированной воде; закрывали плотно пробкой, через которую вводили не более 1/20 части от объема раствора вытесняющий реагент – гидроксид калия (4 моль/дм³). В закрытом сосуде фиксированного объема с по-

лиуретановой пробкой термостатировали полученный раствор при температуре 20 ± 1 °С в течение 15 мин. Для определения концентрации аммиака, выделившегося из раствора, отбирали равновесную газовую фазу объемом 1.0 см³ методом дискретной газовой экстракции и инжектировали в ячейку детектирования анализатора газов «САГО» с пьезосенсором на основе ПДЭГС в качестве измерительного элемента. С использованием программного обеспечения анализатора фиксировали в течение 60 с изменение частоты колебаний пьезосенсора вследствие сорбции аммиака из околосенсорного пространства ячейки детектирования и рассчитывали А.С.

Правильность подготовки пробы проверена путем сопоставления двух градуировочных функций, полученных по стандартным растворам аммиака (рис. 4 – крив. 1) и по стандартным растворам нитрата аммония (рис. 4 – крив. 2). Установлена удовлетворительная корреляция

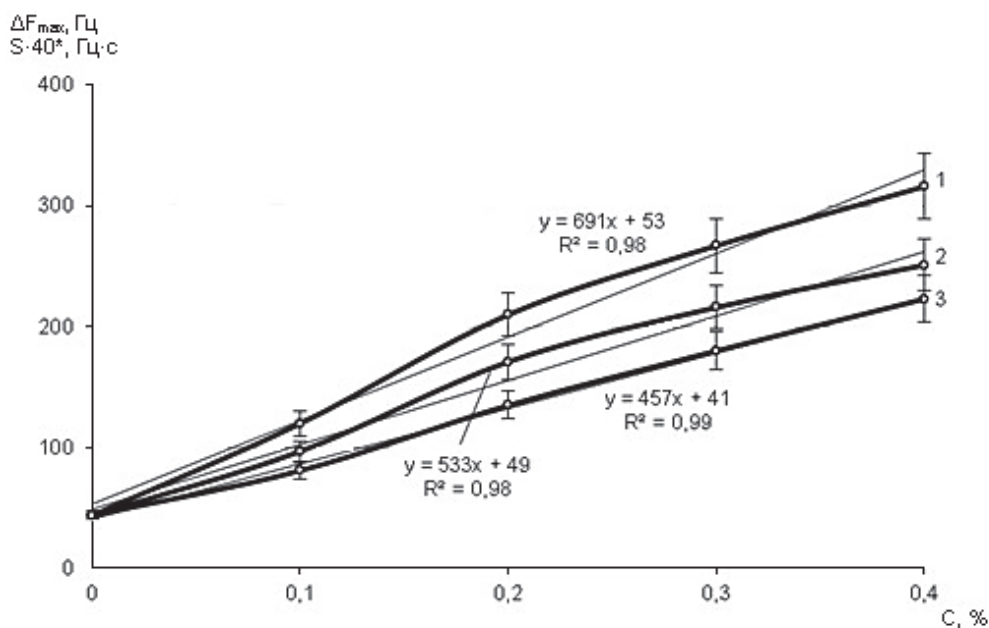


Рис. 4. Градуировочные графики для пьезосенсора с ПДЭГС при детектировании паров аммиака в модельных растворах аммиака по площади пика S (1) и по ΔF_{max} (2), аммиачной селитры по ΔF_{max} (3). По оси Y множитель 40 является переводным коэффициентом, введенным для совмещения градуировочных графиков в одной системе координат.

Таблица 3

Результаты анализа проб нитроаммофоски с различным содержанием общего азота по стандартной методике и разработанному способу ($n = 2, P = 0,95$)

Номер образца комплексного удобрения	Введено общего азота, % мас.	Найдено азота, % мас.	
		По ГОСТ	По предлагаемому способу
Проба 1	17.0	17.0 ± 0.5	16.5 ± 0.5
Проба 2	22.0	22.0 ± 0.5	21.8 ± 0.4
Проба 3	15.0	15.0 ± 0.5	15.8 ± 0.5
Проба 4	24.0	24.0 ± 0.5	23.7 ± 0.4

результатов, особенно в зоне небольших концентраций аммиака. Различия для больших содержаний не превышало 15 %.

По разработанной прописи проанализированы коммерческие препараты минеральных удобрений (нитроаммофоска) с различным содержанием аммонийного и общего азота (табл. 3). Для удобрений, содержащих азот в разных формах, по содержанию аммонийного азота пересчитывали его содержание на общий азот. Правильность определения проверена по стандартной методике с предварительным восстановлением азота до аммиака, его отгонкой и обратным титрованием (ГОСТ 30181.9-94). Наиболее сопоставимые результаты с определением по ГОСТ получены при использовании градуировочного графика, построенного по растворам NH_4NO_3 . Градуировочный график, полученный по растворам аммиака, рекомендуется для анализа жидких удобрений (концентрированные растворы NH_3).

Установлено, что результаты определения общего азота, полученные по стандартной методике и по предлагаемому способу сопоставимы.

Таким образом, разработан новый способ определения в условиях рутинного анализа качества комплексных и простых минеральных удобрений, содержащий аммонийный азот, обеспечивающий селективность, высокую чувствительность, простоту определения, со значительной экономией времени и реактивов, по сравнению со стандартными методиками (рис. 5).

По основным аналитическим характеристикам разработанный способ уступает стандартным методикам по допустимой погрешности определения и превосходит по диапазону определяемых содержаний азота, времени и трудоемкости проведения анализа. Наиболее близкие по сущности методики анализа (вытеснительные методы ГОСТ 30181.9 – 94) значительно уступают предлагаемому по времени анализа и диапазону определяемых содержаний азота.

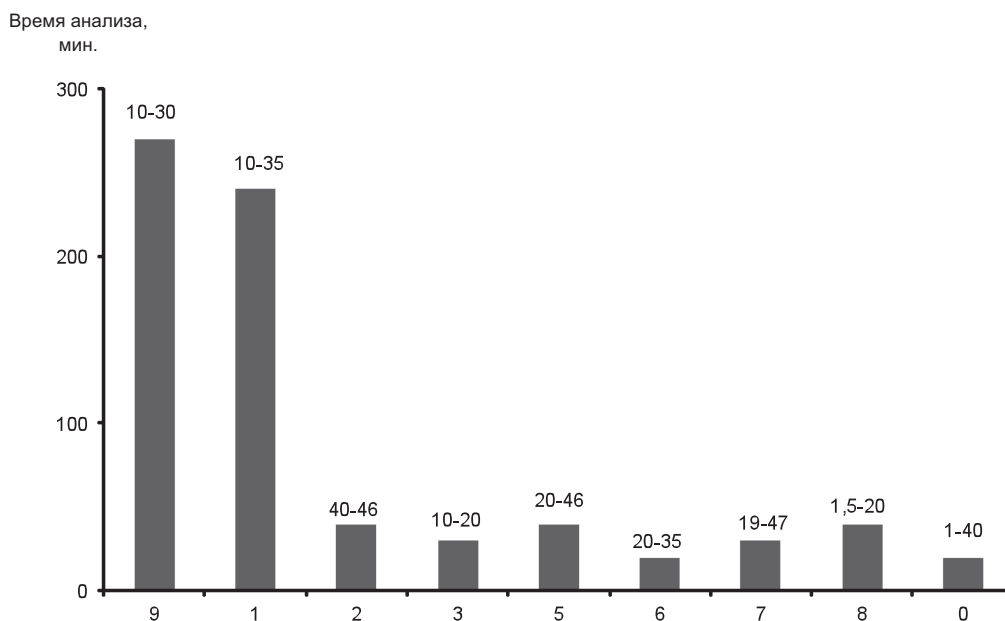


Рис 5. Сравнение стандартных методов определения качества азотсодержащих удобрений с предложенным, где 0 – предложенный экспресс-метод с использованием пьезодетектора, а (1-9) - стандартные методы определения: ГОСТ 30181.1-94 (1), ГОСТ 30181.2-94 (2), ГОСТ 30181.3-94 (3), ГОСТ 30181.5-94 (5), ГОСТ 30181.6-94 (6), ГОСТ 30181.7-94 (7), ГОСТ 30181.8-94 (8), ГОСТ 30181.9-94 (9). Над столбцами указан диапазон определения азота, % мас.

Способ апробирован, может широко применяться в лаборатории предприятий по производству и анализу минеральных удобрений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Приоритетные направления развития науки, технологий и техники в Российской Федерации (утв. Указом Президента РФ от 7 июля 2011 г. № 899). [Электронный ресурс]: <http://graph.document.kremlin.ru/page.aspx?1;1563800>
2. ГОСТ 30181.4-94 Удобрения минеральные. Метод определения суммарной массовой доли азота, содержащегося в сложных удобрениях и селитрах в аммонийной и нитратной формах (метод Деварда).
3. ГОСТ 30181.9-94 Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли общего азота в сложных удобрениях (дистилляционный метод с восстановлением нитратного азота хромом и минерализацией органического азота).
4. Кучменко Т.А. Метод пьезокварцевого микро-взвешивания в газовом органическом анализе. Дис. ... д-ра хим. наук. Саратов: СГУ, 2003. 500 с.
5. Пат. 2408007 РФ. Портативный газоанализатор / Т.А. Кучменко, А.М. Кучменко, А.В.Чурсанов,

- Р.У. Умарханов; заявл. 11.09.2008; опубл. 27.12.2010. Бюл. № 36. 6 с.
6. Пат. 2325845 РФ. Способ неинвазивной диагностики инфекции *Helicobacter pylori* / Т.А. Кучменко, Ю.Е. Силина, И.Ю. Атискова, И.С. Джурбаева, А.М. Кучменко; заявл. 15.01.2007; опубл. 10.06.2008. Бюл. № 16. 8 с.
7. Пат. 2319958 РФ. Способ определения микроконцентраций паров аммиака в воздухе / Т.А. Кучменко, Ю.Е. Силина; заявл. 23.01.2007; опубл. 20.03.2008. Бюл. № 8. 6 с.
8. Кучменко Т. А., Мишина А.А. Особенности сорбции паров аминов на тонких пленках кислотно-основных индикаторов // Ж. аналит. Химии. 2011. Т. 66, № 8. С. 816-823.
9. Кочетова Ж.Ю. Определение легколетучих органических соединений в газовой фазе с применением пьезосорбционных сенсоров на основе синтетических и природных полимеров. Дис. ... канд. хим. наук. Саратов: СГУ, 2003. 148 с.
10. Heyns K., Roper H. Ein spezifisches analytisches Nachweisverfahren für Nitrosamine durch Kombination von Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie // Tetrahedron Lett. 1970. № 10. P. 737-740.

METHOD OF RAPID QUALITY ASSESSMENT OF MINERAL FERTILIZERS USING PIEZODETEKTOR

T.A. Kuchmenko, R.U. Umarhanov

*FSBEI HPE «Voronezh State University of Engineering Technologies»
Department of Ecology and Chemical Technology
394 000 Voronezh, Revolution prospect, 19
Rus_270487@mail.ru*

A method for rapid quality assessment of the nitrogenous fertilizers (for example, ammonium nitrate and NPK) using chemical gas piezosensor has been developed. It is proposed to determine ammonia nitrogen by its displacement of fertilizers water solutions and measuring its concentration in the equilibrium gas phase. The accuracy of proposed method is proved by the standard method and the "introduced-found" method. The good convergence of the determination results and significant reduction of the economic and time costs on analysis by proposed method are demonstrated.

Key words: ammonia, NPK, ammonium nitrate, quality, rapid analysis, piezosensor.