Сенсометрическое определение паров автомобильных бензинов в воздухе

Коренман Я.И., Киселев А.А.
Государственная технологическая академия Воронеж, Россия

В диагностике газовых сред возрастающее применение находят сенсорометрические методы. Для контроля содержания газов в воздухе особенно перспективен метод пьезокварцевого микровзвешивания, основанный на зависимости собственной частоты колебаний кварцевой пластины (резонатора) от изменения массы на ее поверхности в результате сорбционного взаимодействия.

Значительное содержание углеводородов (парафиновых, ароматических, олефиновых) в воздухе [2] и сложности их разделения обусловливают необходимость их суммарного определения, например при разливах бензинов или других моторных топлив. В соответствии с требованиями безопасности предельно допустимые концентрации паров бензинов в воздухе составляют 100 мг/м^3 [1].

Нами изучено сенсорометрическое определение автомобильных бензинов (А-76, АИ-93, АИ-95) в воздухе с применением пьезокварцевых микровесов [4,5]. В экспериментальной установке применяли пьезокварцевые резонаторы АТ–среза (колебания типа «сдвиг по толщине») с серебряными электродами и собственной частотой колебаний 9 МГц. Анализируемый воздух 2 мин продували через фильтрующий патрон в ячейку детектирования и герметично закрывали ее заглушкой. Патрон представляет собой стеклянную трубку с тремя секциями, заполненную поглотительным порошком для улавливания непредельных и ароматических углеводородов, мешающих определению, и хлоридом кальция для улавливания паров воды.

Поглотительный порошок для улавливания непредельных углеводородов. Растворяли 4 г Hg_2SO_4 в 20 см^3 H_2SO_4 (х.ч.) при небольшом нагревании и перемешивании. Добавляли 50 г шамота и перемешивали до равномерного смачивания зерен. Порошок высушивали при постоянном перемешивании 15–20 мин и остывшим порошком заполняли фильтрующий патрон.

Поглотительный порошок для улавливания ароматических углеводородов. Шамот обрабатывали 3%–ным раствором $AgNO_3$ в H_2SO_4 (ρ = 1,84 г/см^3) и затем порошком заполняли фильтрующий патрон.

Отработавший патрон характеризуется образованием расплывшихся от увлажнения зерен $CaCl_2$ и изменением окраски порошка, обработанного раствором H_2SO_4. Применение фильтрующего патрона позволяет определять бензины в присутствии паров воды, непредельных и ароматических углеводородов.

В качестве модификатора поверхности электродов пьезосенсора применяли раствор β-циклодекстрина в этаноле. Молекула β-циклодекстрина состоит из 7 α-D-глюкопиранозных звеньев, соединенных (1-4)-гликозидными связями, и имеет форму перевернутого усеченного конуса. Первичные и вторичные ОН–группы расположены на узком и широком концах конуса, обеспечивая хорошую растворимость в воде при относительно гидрофобной внутренней поверхности, где находятся атомы Н и гликозидные атомы О. Такая структура β-циклодекстрина позволяет включать во внутреннее пространство молекулу "гостя" (субстрата) соответствующих форм и размеров [3]. Сорбент наносили методом статического испарения капли так, чтобы после удаления растворителя масса модификатора составляла 20 мкг. Массу равномерно распределенного на сенсоре пленочного покрытия модификатора рассчитывали по уравнению Зауербрея

$$\Delta f_м = -2{,}3\cdot 10^{-6}\cdot f_0^2\cdot m/A_э, \qquad (1)$$

где $\Delta f_м$ – изменения частоты колебаний кварцевого резонатора, вызванное нанесением модификатора, МГц; f_0 – рабочая частота резонатора, МГц; $A_э$ – площадь электродов резонатора, см^2; m – масса модификатора, нанесенная на поверхность электродов, г.

Подготовленный пьезосенсор помещали в детектор и включали в схему высокочастотного кварцевого генератора. Секундомером отсчитывали время, после которого сигнал пьезосенсора не изменялся, и регистрировали аналитический сигнал. Для проведения следующего измерения проводили регенерацию сорбционного покрытия и вентиляцию ячейки детектирования путем пропускания через нее осушенного лабораторного воздух до выхода сигнала пьезосенсора на начальный уровень.

Нанесенная на поверхность пьезокварцевого резонатора пленка β-циклодекстрина взаимодействует с парами автомобильных бензинов. Образование связей с поверхностью β-циклодекстрина происходит за счет проникновения во внутреннее пространство сорбента молекул бензина и удерживания там в результате неспецифических взаимодействий.

Установлено, что коэффициенты распределения бензинов между газовой фазой и пленкой сорбента, а также

чувствительность β-циклодекстрина возрастают с увеличением октанового числа бензинов (табл.1).

Чувствительность S (Гц·м^3/мг) – отношение изменения частоты сенсора в результате сорбции (Δf_c) к концентрации автомобильного бензина в газовой фазе ($c_г$)

$$S = \Delta f_c / c_г. \quad (2)$$

Предел обнаружения Δ (г/м^3) – концентрация определяемого бензина, при которой выполняется соотношение (3)

$$\Delta = 3\Delta f_{cm} / S, \quad (3)$$

:

где Δf_{cm} – стандартное отклонение результата контрольного определения, его рассчитывают по уравнению (4)

$$\Delta f_{cm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta f_ш), \quad (4)$$

где $\Delta f_ш$ – стандартное отклонение результата измерения частоты пьезоэлектрического кварцевого резонатора.

Коэффициент $\sqrt{2}$ отражает известную особенность пьезокварцевого микровзвешивания: концентрацию определяемого вещества оценивают по разности двух значений собственной частоты сенсора. Приводим некоторые характеристики пьезосенсора

марка автомобильного бензина	**предел обнаружения** $\times 10^3$, г/м^3	чувствительность $\times 10^{-3}$, Гц·м^3/мг
А-76	2,2	9,6
АИ-93	1,6	13,3
АИ-95	1,3	16,8

Содержание бензинов в воздухе находили по градуировочному графику в координатах: концентрация бензина – аналитический сигнал сенсора. Для построения графика проводили серию измерений известных

концентраций бензинов в воздухе методом пьезокварцевого микровзвешивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Бензины автомобильные. ГОСТ 2084 – 77. – Введ. 1979–01–01. М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1986.
2. Другов Ю.С., Беликов А.Б., Дьякова Г.А., Тульчинский В.М.. Методы анализа загрязнений воздуха. М.: Химия. 1984. 384 с.
3. Коренман Я.И., Киселев А.А. Изучение сорбции бензола и его гомологов методом пьезокварцевого микровзвешивания // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79, № 9. С. 1724.
4. Коренман Я.И., Киселев А.А. Идентификация бензинов методом «распознавания образов» // Сенсор. 2003. № 3 – 4. С. 35.
5. Коренман Я.И., Киселев А.А., Калач А.В. Способ экспресс-идентификации бензинов / Патент 2248571 Россия, МПК 7 G 01 N 33/22. // Изобретения. 2005. № 8, ч. II. С. 495.

Физико-математические науки

Критерий установления межчастичного расстояния в пылевой плазме.

Сысун А.В., Шелестов А.С.
Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

Пылевые частицы в плазме низкого давления заряжаются отрицательно, вследствие уравнивания электронного и ионного тока на частицу при большей подвижности электронов. Однако эти отрицательно заряженные частицы не отталкиваются друг от друга, при любых

:

расстояниях из-за экранировки их пространственным зарядом плазмы. Существует оптимальное расстояние между частицами, при котором образуется устойчивая структура, не разрушающаяся тепловым движением частиц. Как сближение, так и удаление частиц друг от друга сопровождается возникновением сил на частицу, возвращающих их в это же состояние.

Для системы заряженных частиц в качестве критерия устойчивого состояния используется минимум полной энергии электрического поля [1]

$$W = \iiint \frac{\varepsilon_0 E^2}{2} dV \quad (1)$$