

В.М. Подгорнов, В.С. Шабельский, Р.П. Лисицкая
(ВУНЦ ВВС «ВВА имени проф. Н.Е. Жуковского и
Ю.А. Гагарина», г. Воронеж)

ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫЕ МИКРОВЕСЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКИХ ТОПЛИВАХ

Пьезоэлектрический кварцевый резонатор (ПКР) реагирует на изменение концентраций и состава газовых сред различной природы. Принцип действия сенсора на основе пьезорезонатора заключается в преобразовании аналитического сигнала, возникающего в результате взаимодействия исследуемой пробы с реагентом в околоэлектродном пространстве или на его поверхности, в физический сигнал (частота колебаний, F, Гц).

ПКР работает по принципу микровзвешивания на основе прямого и обратного пьезоэлектрического эффектов. ПКР нашли широкое применение для детектирования паров летучих соединений в воздухе [1]. Управление селективностью датчиков осуществляется нанесением пленок сорбентов на электроды ПКР. Пьезокварцевый резонатор, электроды которого модифицированы нанесением сорбента – селективного и чувствительного в парам летучих веществ, – называется химическим сенсором.

Летучие фракции переработки нефти (бензины, керосин, лигроин) представляют собой сложную смесь легколетучих углеводородов (алканов разветвленного и линейного строения, алкенов, нафтенов, аренов) различной полярности [2]. Современные авиационные и автомобильные бензины представляют собой смеси компонентов, полученных прямой перегонкой, крекингом, риформингом, алкилированием и другими процессами переработки нефтяного сырья. Все компоненты бензинов, полученные на основе переработки нефти, состоят из смеси индивидуальных углеводородов различных классов с числом углеродных атомов C_4 – C_{12} . Например, в бензине каталитического крекинга методом газовой хроматографии на высокоэффективных капиллярных колонках идентифицировано около 250, в реактивных топливах – более 100 летучих компонентов (предельных, непредельных, моно- и бициклических, ароматических углеводородов) [3].

Для оценки фракционного состава топлив рекомендовать высокоселективный и универсальный сорбент-модификатор для электродов ПКР невозможно. Задача распознавания легколетучей фракции топлив может быть решена с применением пьезокварцевых

микровесов на основе массива сенсоров, содержащего, по меньшей мере, 6 пленок сорбентов различных групп полярности.

Цель исследования – формирование массива пьезосенсоров на основе ПКР с модифицированными электродами для определения смеси углеводородов в нефтепродуктах.

Для реализации цели решались следующие задачи:

- подбор из базы данных селективных покрытий электродов ПКР, по-разному сорбирующих легколетучие вещества (ЛЛВ) нефтепродуктов;
- адаптация сформированного массива сенсоров к парам ЛЛВ.

Эксперимент осуществляли на модельной моносенсорной установке, блок-схема которой представлена на рисунке 1. Моносенсорная установка применяется для проведения всех модельных и поисковых экспериментов.



В качестве сорбентов модификаторов электродов ПКР изучены стандартные хроматографические фазы различной полярности: полиэтиленгликоль адипинат (ПЭГА), полиоксиэтилен-(21)-сорбитан-моноолеат (Tween-40), октилполиэтоксифенол, Triton X-100 (ТХ-100), и специфические сорбенты: дициклогексан-18-краун-6 (ДЦГ-18К6), ди-β,β'-цианэтокси-диэтиловый эфир (ДЦЭДЭЭ), триоктилфосфиноксид (ТОФО) в смеси с ПС [4].

Пробоподготовку и отбор равновесной газовой фазы (РГФ) осуществляли следующим образом: отобранную среднюю пробу нефтепродукта помещали в герметичный бюкс, выдерживали 15 мин. После насыщения газовой фазы парами смеси углеводородов через мягкую мембрану отбирали шприцем постоянный объем (2 см^3) РГФ и быстро инжигировали в ячейку детектирования со скоростью $1 \text{ см}^3/\text{с}$. Фиксировали отклики всех сенсоров в массиве (ΔF_i) в течение не менее 60 с в виде выходных кривых с дискретностью точек опроса 5 с.

Изучена сорбция смеси ЛЛВ, составляющих летучую фракцию

нефтепродуктов на тонких пленках сорбентов – модификаторов электродов ПКР. Выбранные 6 оптимальных пленок-модификаторов – ПЭГА, Tween-40, ДЦГ-18К6, ТХ-100, ТОФО, ДЦЭДЭЭ имеют стабильный и воспроизводимый сигнал.

Сформированный массив сенсоров адаптирован к легколетучей фракции бензина марки АИ-92, АИ-95 и дизельного топлива (ДТ). По результатам 3-х параллельных измерений рассчитали средние значения изменения частоты колебания ПКР и построили хроночастотограммы – выходные кривые изменения откликов выбранных сенсоров в парах нефтепродуктов во времени (рисунок 2).

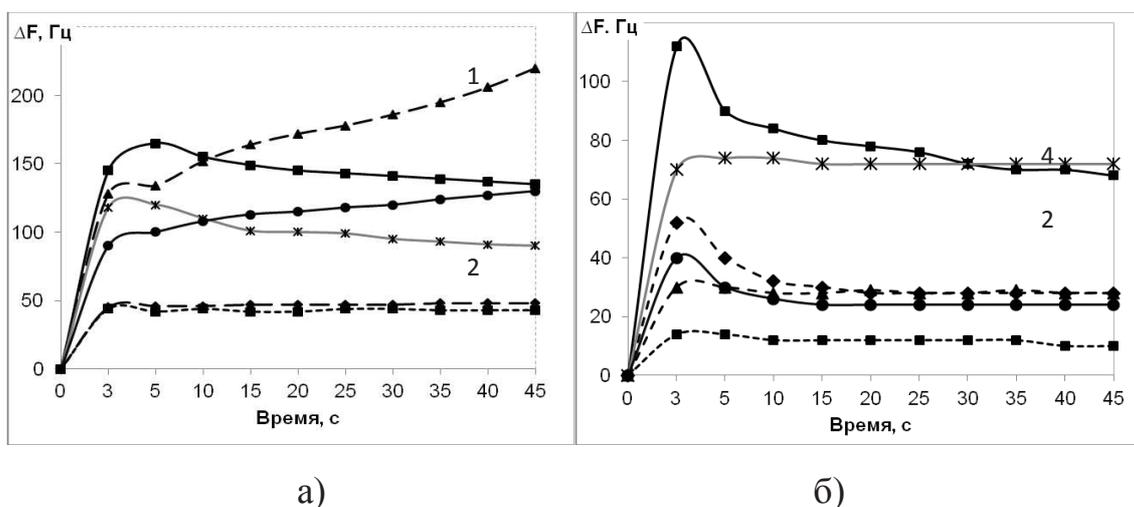


Рисунок 2 – Хроночастотограммы сигналов сенсоров на основе ДЦЭДЭЭ (1), ТОФО (2), ТХ-100 (3), Tween (4), ПЭГА (5) и 18К6 (6) в парах бензина АИ-95 (а) и ДТ (б)

Сорбция ЛЛВ, составляющих летучую фракцию бензина на разных пленках сорбентов проходит по-разному, например, для сенсоров на основе ТОФО и Tween характерна самопроизвольная десорбция веществ в ячейке детектирования после достижения максимального сигнала, сенсоры на основе ДЦЭДЭЭ и ТХ-100 отличаются накопительной сорбцией ЛЛВ. В парах дизельного топлива практически для всех сенсоров характерна самопроизвольная десорбция.

По результатам сорбции ЛЛВ различных топлив на тонких пленках сорбентов получены круговые диаграммы – «визуальные отпечатки» максимальных откликов ΔF^{\max} сенсоров в парах аналитов (рисунок 3). Геометрия «визуальных отпечатков» отличается, что свидетельствует о различии химического состава летучих компонентов нефтепродуктов.

Для бензинов с высоким октановым числом (АИ-95) наблюдаются максимальные отклики сенсора на основе сложного эфира ДЦЭДЭЭ, для которого характерно сродство к ароматическим углеводородам. В бензиновой фракции АИ-92 уменьшается суммарный отклик массива сенсоров и, в частности, на сенсоре с сорбентом ДЦЭДЭЭ. При переходе от высших фракций к низшим содержание ароматических легколетучих углеводородов уменьшается, а содержание алифатических и циклоалканов увеличивается.

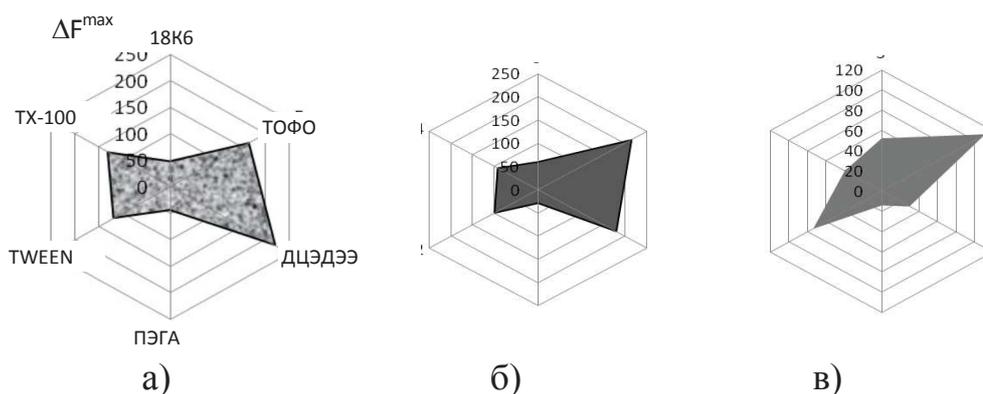


Рисунок 3 – «Визуальные отпечатки» максимальных откликов массива сенсоров в парах бензина АИ-95 (а), бензина АИ-92 (б) и ДТ

Изучена сорбция ЛЛВ, составляющих летучую фракцию нефтепродуктов, на тонких пленках-модификаторах электродов ПКР с применением пьезокварцевых микровесов. Различие в кинетике сорбции ЛЛВ и геометрии «визуальных отпечатков» дает возможность применения анализатора газов на основе химических сенсоров для детектирования легколетучей фракции нефтепродуктов с целью оценки их качества.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Кучменко Т.А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., 2001.– 280 с.
- 2 Топливо: виды, марки, основные показатели качества. <http://www.znaytovar.ru/s/Topливо:-vidy-marki-osnovnye.html>.
- 3 Егазьянц С.В. Хроматографические методы анализа нефтепродуктов// Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 2009. Т. 50, № 2. –С. 75–99.
- 4 Кучменко Т.А. Инновационные решения в аналитическом контроле. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., ООО «СенТех», 2009.– 252 с.