

УДК 543.067.5:550.84.08

ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ГРУНТОВ КЕРОСИНОМ ПО СИГНАЛАМ ПЬЕЗОСЕНСОРА НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Ж.Ю. Кочетова^{1*}, Т.А. Кучменко², О.В. Базарский¹

*(¹ВУНЦ ВВС «ВВА имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж); ²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»; *e-mail: z_vaiu@mail.ru)*

Рассмотрена возможность определения содержания керосинов в грунтах с помощью портативного детектора с открытой ячейкой детектирования на основе пьезосенсора. Для детектирования паров керосинов в широком интервале концентраций оптимизированы покрытие электродов пьезокварцевого резонатора и его масса, конструкционные параметры корпуса портативного детектора, а также условия детектирования паров керосинов над грунтом. В полевых условиях оценены точность и надежность оценки уровня загрязнения керосинами разных типов грунта.

Ключевые слова: экспресс-анализ, загрязнение грунта, керосин, пьезосенсор, углеродные нанотрубки.

В результате проливов керосина на аэродромах, главным образом, военных, эксплуатируемых с начала прошлого века, возникли большие экологические проблемы, что требует незамедлительного решения и значительных экономических затрат. Десятилетиями авиационный керосин попадал в почву при хранении, транспортировании и заправке самолетов, сливах в экстренных ситуациях, при проведении визуальных предполетных анализов. Почвенный покров наиболее подвержен загрязнению керосином, тяжелые фракции которого остаются на поверхности, а легкие смываются в водоисточники или проникают в нижние горизонты, попадая в грунтовые воды.

Оценить истинный объем загрязнения геологической среды за весь период функционирования аэродромов не представляется возможным из-за отсутствия должного учета и скрытия как крупных, так и незначительных проливов топлива. Основные подходы к проблеме обнаружения и оценки степени загрязнения геологической среды нефтепродуктами изложены в работах С.А. Воробьева, К.С. Гасанова, Н.П. Солнцевой, Ю.В. Виленкиной, М. Toti, С.И. Колесникова, А.А. Голубева и многих других отечественных и зарубежных исследователей [2–8].

Задачи обнаружения и параметризации загрязнения грунтов керосином и другими нефтепродуктами решаются путем сочетания геохимических и геофизических методов. Из геохимических методов применяют газовую и грунтовую съемки

при поинтервальном отборе проб грунта с разных глубин, что позволяет проводить радиальную дифференциацию разреза по концентрации нефтепродуктов и формировать представления о наличии линзы.

До недавнего времени существовали стандартные методики для определения в почве лишь некоторых приоритетных загрязнителей нефтяного происхождения, а для определения суммарного содержания нефтепродуктов в грунтах стандарта не было. В настоящее время содержание в грунтах керосина и других нефтяных топлив, согласно ГОСТ РФ 54039-2010, определяют методом спектроскопии в ближней инфракрасной области. С помощью БИК-спектрометра определяют нефтепродукты в ограниченном диапазоне значений массовой доли от 0,1 до 10,0% при температуре в помещении $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ [9]. Определение бензинов в интервале концентраций от 0,01 до 0,30 мг/кг основано на их равновесном концентрировании из почвы и газохроматографическом анализе равновесной паровой фазы на приборе с пламенно-ионизационным детектором [10]. Суммарное содержание нефтепродуктов в грунтах проводят с помощью анализатора жидкости «ФЛЮОРАТ-02» [11], причем методика не обеспечивает заданных характеристик погрешности (35%) при определении концентраций легких нефтепродуктов (бензинов). К недостаткам приведенных способов относятся сложность и дороговизна аппаратуры, наличие стадий про-

боотбора и длительной пробоподготовки, необходимость в специально оборудованной лаборатории, дополнительных блоках, химической посуде и реактивах, а также в квалифицированном персонале для проведения измерений и обработки результатов анализа. Для экспертизы и мониторинга в режиме «на месте» известные методики не приемлемы.

Отечественные концентратометры нефтепродуктов в грунтах и донных отложениях АН-2, КН-2, АН-3, КН-3, «Невод», ИКФ-2а имеют умеренную стоимость и могут применяться в полевых условиях для количественного определения в широких интервалах концентраций. Однако предложенный нами пьезорезонансный датчик имеет ряд преимуществ. От перечисленных измерительных устройств его отличают миниатюрность, энерго- и ресурсоэкономность; независимость измерений от положения в пространстве; высокая устойчивость к изменениям в окружающей среде (запыленность воздуха, радиация, вибрации и др.). При использовании портативного пьезосенсорного датчика не требуется дополнительных приспособлений (термостатов, фильтров, колонок, кювет и др.) и реактивов. Он обладает высокой ударопрочностью, содержит в закрытом корпусе миниатюрные устройства для возбуждения частоты колебаний ПКР и частотомер, может быть снабжен сигнальными устройствами и средствами беспроводной связи. Открытая ячейка детектирования позволяет с высоким разрешением, минуя стадии пробоотбора и пробоподготовки, измерять концентрацию нефтепродуктов как на поверхности, так и на разных срезах грунта.

Предельно допустимая концентрация керосина в почве не установлена, ориентировочное допустимое количество для земель промышленности, транспорта, связи, обороны составляет 100 мг/кг [9]. При этом незагрязненными считаются грунты (почвы) с содержанием нефтепродуктов менее 5 мг/кг, слабозагрязненные грунты содержат от 5 до 50 мг/кг, среднезагрязненные – от 51 до 500, а сильнозагрязненными – от 501 до 10000 мг/кг. Изучено загрязнение чернозема и наиболее распространенных типов грунта на аэродромах с нежестким покрытием – суглинка и песка [10]. Создание надежных, экономичных и мобильных измерительных устройств для экспресс-оценки загрязнения грунта нефтепродуктами остается актуальной задачей аналитической химии.

Цель исследования – разработка способа определения керосина в грунте «на месте» с применением портативного детектора с пьезосенсором на основе многослойных углеродных нанотрубок

(МУНТ), позволяющего без стадий пробоотбора и пробоподготовки оценить уровень загрязнения грунта для прогнозирования распространения керосиновых линз.

Экспериментальная часть

Содержание керосина в грунтах определяли по концентрации его равновесных паров в газовой фазе с помощью портативного детектора с открытым входом на основе пьезокварцевого резонатора (ПКР) [11]. Принцип действия ПКР основан на зависимости частоты его колебаний (F , Гц) от массы вещества, присоединенного (сорбированного) поверхностью пьезоэлемента.

Основные эксплуатационные характеристики детектора обусловлены главным образом природой сорбционного покрытия электродов ПКР (модификатора). В качестве модификаторов применяли стандартные газохроматографические сорбенты и реактивы, проявляющие повышенное сродство к органическим соединениям: полиэтиленгликоль-2000, полиэтиленгликоль себацинат, динонилфталат, Тритон X-100, полистирол, пчелиный воск, пчелиный клей (прополис), Родамин-6-Ж и МУНТ [12, 13]. Электроды ПКР модифицировали методом погружения кварца в раствор сорбента с последующим статическим испарением несвязанного растворителя до получения устойчивой пленки [12]. Многослойное покрытие из углеродных нанотрубок наносили методом ультразвукового суспензирования из хлороформного раствора [13].

Объект исследования – керосиновое авиационное топливо марки ТС-1, наиболее часто применяемое в гражданской и военной авиации для заправки самолетов с реактивными и турбореактивными двигателями.

Пьезокварцевые резонаторы с модифицированными электродами (пьезосенсоры) закрепляли в открытом корпусе портативного детектора и оценивали свойства модификаторов в жестких условиях сорбции при экспонировании в насыщенных парах керосина. Установлено, что все изученные пленки сорбентов (кроме покрытия из МУНТ) не устойчивы к агрессивным парам керосина: их масса уменьшается на 15–22% после первых пяти циклов «сорбция-десорбция» и продолжает меняться на протяжении последующих измерений. Полная регенерация изученных модификаторов в естественных условиях (без подачи чистого газа и повышения температуры) невозможна. В результате возрастает ошибка определения, поэтому пьезосенсор необходимо заменять через каждые 25–30 измерений.

В качестве модификатора электродов ПКР для детектора керосина применяли покрытие из МУНТ [13]. Методом многокритериального анализа установлено, что оптимальная масса покрытия из МУНТ (m_n) для модификации электродов ПКР с собственной резонансной частотой $F = 8\text{--}10$ МГц при детектировании паров керосина составляет 3–4 мкг. При интегральной оценке оптимального значения m_n наиболее весомыми являются следующие параметры:

1) относительная устойчивость модификатора к агрессивным парам керосина (Δm_n^{10} , %), показывающая относительное уменьшение массы модификатора после 10 циклов «сорбции-десорбции»;

2) относительная масс-чувствительность микровзвешивания (S_m , Гц·кг/мг) – отношение аналитического сигнала сорбции паров керосина (ΔF_k , Гц) к его концентрации в грунте (C_k , мг/кг);

3) удельная сорбционная емкость (a), определяющая верхний предел обнаружения керосина и рассчитанная как отношение максимальной массы паров керосина, сорбированных на покрытии электродов без срыва автоколебаний ПКР, к массе покрытия.

При оптимизации параметра m_n учитывали также время естественной регенерации модификатора (τ_p , с); время сорбции паров до установления равновесия в системе сорбат–сорбент (τ_c , с); воспроизводимость результатов сорбции паров керосина на покрытии электродов (s_p , %).

Уменьшение массы покрытия из МУНТ после 10 циклов «сорбция-десорбция» Δm_n^{10} незначительно и составляет ~1,5%. После экспонирования ПКР в насыщенных парах керосина относительная масс-чувствительность МУНТ возрастает до $S_m = (1,6 \pm 0,2)$ Гц·кг/мг, а последующие измерения незначительно влияют на массу и структуру покрытия. Удельную сорбционную емкость оценивали при экспонировании пьезосенсора на основе МУНТ в насыщенных парах керосина при 25 °С до момента срыва автоколебаний ПКР, при этом $a = 0,22$.

Естественная регенерация МУНТ возможна на открытом воздухе без доступа паров керосина в околосенсорное пространство, время регенерации (τ_p) прямо пропорционально концентрации детектируемых паров в ячейке детектирования, а время сорбции (τ_c), наоборот, растет с уменьшением содержания керосина в грунтах. Погрешность сорбции паров керосина на покрытии из МУНТ ($m_n = 3,7$ мкг) при проведении параллельных измерений в лабораторных условиях $s_p \leq 3,8\%$ (при $n = 10$, $P = 0,95$). Для определения керосина в грунтах пьезосенсор на основе МУНТ помеща-

ли в открытый корпус портативного детектора (рис. 1), который содержит также устройства для возбуждения колебаний и фиксирования сигналов резонатора; цифровое табло для отображения значений ΔF ; электронный термометр для измерения температуры грунта (T , °С). Корпус выполнен в виде цилиндра (высота и диаметр 5 см) без дна с острыми краями для обеспечения лучшего сцепления с грунтом и сохранения герметичности внутри корпуса. Детектор устанавливается на грунт так, чтобы пары керосина, скапливающиеся над поверхностью грунта на высоте 5–10 см [14], самопроизвольно диффундировали в околосенсорное пространство.

Адсорбция паров летучих веществ на модификаторе электродов ПКР приводит к изменению частоты его колебаний на величину ΔF . Измерение частоты колебаний пьезосенсора проводят до момента установления равновесия в системе грунт–воздух, при этом скорость изменения частоты колебаний замедляется до $\Delta F/\Delta t \leq 2$ Гц/с.

Для построения градуировочных графиков готовили серию стандартных проб для каждого типа грунта с содержанием керосина от 0 до 600 мг/кг. Тщательно перемешанные пробы помещали в герметичные емкости, высота которых составляла 5–7 см, а диаметр был не меньше диаметра ячейки детектирования ($d \geq 5$ см), и термостатировали при $T_1 = 25$ °С.

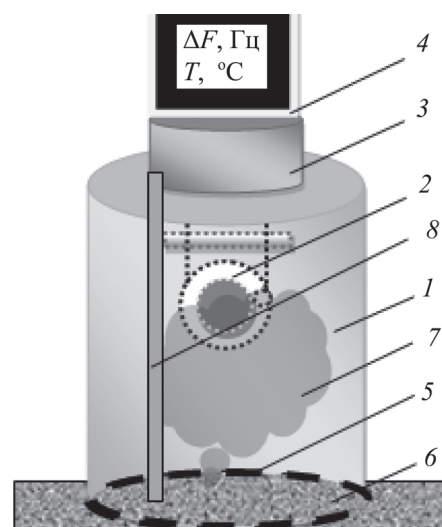


Рис. 1. Устройство портативного детектора с открытым входом: 1 – корпус газоанализатора, 2 – пьезокварцевый резонатор с модифицированными электродами, 3 – устройства для возбуждения и фиксирования колебаний резонатора, 4 – электронное табло, 5 – открытый вход газоанализатора, 6 – грунт, 7 – пары керосина; 8 – электронный термометр

Для каждого типа грунтов измеряли фоновое значение $\Delta F_{\text{фон}}$, обусловленное содержанием в не загрязненных керосином грунтах сопутствующих газов естественного происхождения (паров воды, продуктов жизнедеятельности микроорганизмов и др.). Аналитический сигнал сорбции паров керосина с учетом фонового значения эмиссии сопутствующих соединений из грунта составляет: $\Delta F_{\text{к}} = \Delta F - \Delta F_{\text{фон}}$. Влажность, плотность и пористость грунтов устанавливали по стандартным методикам [15].

Предварительно в закрытой ячейке детектирования [12] определяли чувствительность пьезосенсора на основе МУНТ по отношению к индивидуальным углеводородам нефтяных топлив (гексан, декан) и мешающим компонентам – этиловому спирту и этиленгликолю (распространенным антиобледенительным средствам). Насыщенные пары веществ получали в герметично закрытых самоуплотняющимися пробками термостатируемых колбах, в которых содержались жидкие фазы индивидуальных веществ. Диффузионное время релаксации газов вычисляли по уравнению Фика [17]. Насыщенные пары с рассчитанной по справочным данным концентрацией определяемых веществ [18] отбирали пробойником и инжестировали в генератор газов [12]. Время перемешивания газа в генераторе составляло ~3 мин [17]. Правильность расчета концентраций смесей, приготовленных в генераторе, проверяли методом газовой хроматографии.

Обсуждение результатов

В закрытой ячейке детектирования оценивали чувствительность пьезосенсора на основе МУНТ к керосину, индивидуальным углеводородам и спиртам (табл. 1). Максимальную чувствительность покрытие МУНТ проявляет к спиртам. Для повышения селективности метода пьезокварцевого микровзвешивания применяют два подхода.

1. Использование массива разнородных пьезосенсоров с перекрестной чувствительностью к определяемому компоненту. Этот способ услож-

няет определение керосинов в грунтах, так как необходима специальная программа обработки массива откликов пьезосенсоров; увеличиваются энергопотребление датчика и его габаритные размеры, снижается мобильность; уменьшаются точность и надежность анализа из-за разницы в «поведении» пленочных покрытий при перепадах температур, концентрации сопутствующих компонентов, влажности и др.

2. Раздельное определение компонентов газовых смесей с применением одного пьезосенсора по кинетическим особенностям сорбции индивидуальных соединений. Для оценки кинетических особенностей сорбции паров керосина и этилового спирта строили хроночастотограммы (рис. 2).

Установлено, что пары этилового спирта на покрытии из МУНТ адсорбируются в первые 3–4 с после инжестирования пробы в закрытую ячейку детектирования. Затем происходит самопроизвольная десорбция этилового спирта до установления равновесия в ячейке детектирования в течение 15–20 с, после чего аналитический сигнал остается неизменным. Время сорбции паров керосина до установления равновесия в ячейке детектирования в тех же условиях составляет 25–30 с, что объясняется наличием в керосинах ароматических соединений с характерной для них «послойной» сорбцией. Следовательно, при фиксировании аналитического сигнала не менее чем через 25 с от начала детектирования газовой смеси этиловый спирт не мешает определению керосина.

Для изучения сорбции равновесных паров керосина, самопроизвольно диффундирующих из грунтов, применяли открытую ячейку детектирования (рис. 1). В области Генри изотермы сорбции паров керосина на покрытии из МУНТ, построенные для разных типов грунта, описываются уравнениями (1–3):

$$\begin{aligned} &\text{чернозем} \\ \Delta F_{\text{к}} &= 96 \cdot C_{\text{к}} - 99 \quad (R^2 = 0,99); \end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned} &\text{песок} \\ \Delta F_{\text{к}} &= 135 \cdot C_{\text{к}} - 141 \quad (R^2 = 0,98); \end{aligned} \tag{2}$$

$$\begin{aligned} &\text{суглинок} \\ \Delta F_{\text{к}} &= 158 \cdot C_{\text{к}} - 146 \quad (R^2 = 0,98). \end{aligned} \tag{3}$$

Т а б л и ц а 1

Оценка чувствительности пьезосенсора на основе МУНТ ($P = 0,95$; $n = 5$)

Вещество / Показатель	Керосин ТС-1	Гексан	Декан	Спирт этиловый	Этиленгликоль
$S \cdot 10^{-3}$, Гц·м ³ /мг	450±12	488±10	424±9	548±11	504±13
s_p , %	2,2	1,8	1,8	1,8	2,1

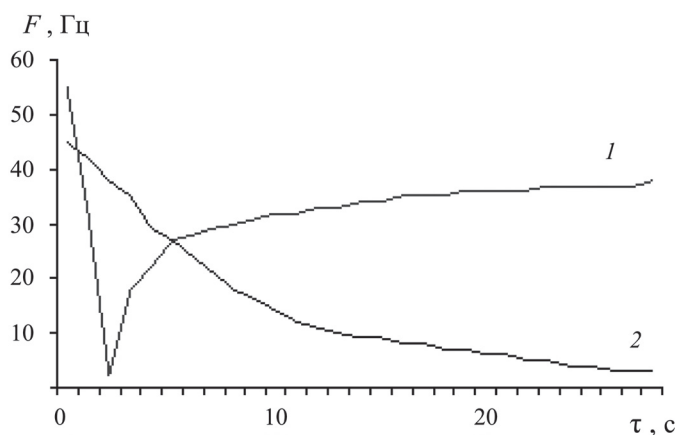


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции паров этилового спирта (1) и керосина (2) на покрытиях электродов из МУНТ ($C = 100 \text{ мг/м}^3$)

Разница в интенсивности испарения керосина из разных типов грунта при одинаковой концентрации обусловлена главным образом разницей в диаметре частиц, плотности и пористости грунтов. С увеличением плотности, уменьшением диаметра зерен и пористости грунта возрастает количество связанного керосина, что приводит к снижению аналитического сигнала сенсора (табл. 2).

Полученные данные коррелируют с зависимостями, полученными ранее для воды и адсорбентов различного генезиса (древесины, зерен, песка, силикагеля) [16]. При концентрации паров керосина в грунте $C_k < 5 \text{ мг/кг}$ значительно возрастает время насыщения парами керосина ячейки детектирования, при этом s_r возрастает до 20%. Верхний предел рабочих концентраций метода пьезокварцевого микровзвешивания ограничен сорбционной емкостью модификаторов. При использовании покрытия из МУНТ отклонение от линейности градуировочного графика наблюдается при $C_k \geq 600 \text{ мг/кг}$; при повышении C_k до 650 мг/кг происходит срыв автоколебаний пьезосенсора.

Время установления равновесия паров керосина в системе грунт–воздух зависит от объема корпуса детектора, природы, влажности и температуры грунтов, а также от концентрации керосина. При увеличении объема корпуса детектора от 100 до 200 см^3 при прочих равных условиях τ_c возрастает в 2,8 раза. Миниатюризация корпуса детектора приводит к сокращению времени детектирования паров керосина, однако при этом ухудшаются эксплуатационные характеристики устройства (устойчивость на грунте, s_r).

При одинаковых условиях сорбции время насыщения корпуса детектора парами керосина растет с уменьшением его концентрации в грунтах и достигает максимума ($\tau_c = 240 \pm 15 \text{ с}$) для суглинка при $C_k = 5 \text{ мг/м}^3$ (рис. 3).

Значительные различия значений τ_c в области низких концентраций керосина для разных типов грунта также можно объяснить различиями плотности и пористости сред с разным диаметром зерен (табл. 2). При повышении плотности грунта пористость его уменьшается, что затрудняет десорбцию керосина из глубины грунта к поверх-

Т а б л и ц а 2

Характеристики сорбции равновесных паров керосина над различными грунтами ($C_k = 100 \text{ мг/кг}$; $T = 25^\circ$; $P = 0,95$; $n = 5$)

Тип грунта	Общая пористость грунта, %	Плотность грунта, г/см^3	Влажность грунта, мас. %	ΔF_k , Гц	$\Delta \tau_c$, с
Чернозем	55,8±2,2	1,2±0,2	14,0±2,8	154±15	175±15
Песок	42,4±1,9	1,6±0,2	9,5±1,7	134±12	200±15
Суглинок	29,0±1,3	2,0±0,3	8,0±1,4	109±10	240±18

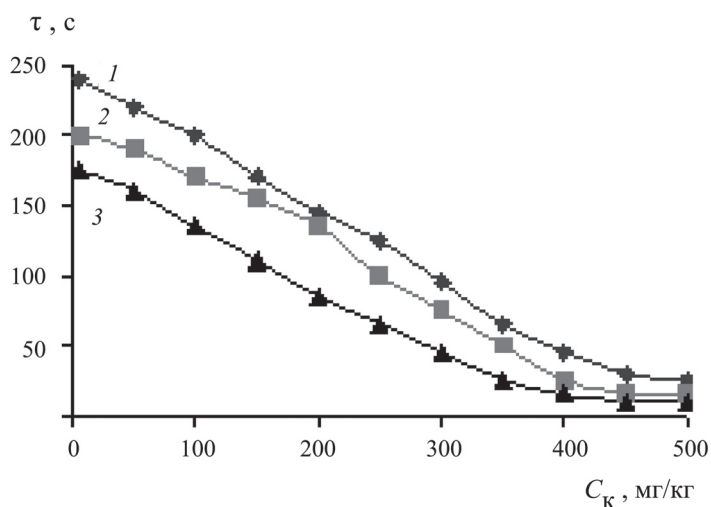


Рис. 3. Зависимость времени насыщения корпуса портативного детектора парами керосина от концентрации керосина в суглинке (1), песке (2), черноземе (3)

ности, поэтому время диффузии паров в около-сенсорное пространство и время установления фазового равновесия увеличиваются. Влажность грунта существенно влияет на фильтрацию нефтепродуктов – с увеличением влажности ее скорость возрастает. При этом легкие фракции нефти увлекаются водой в глубь грунта, а более тяжелые остаются на поверхности и через некоторое время (до 72 ч для сухих грунтов) образуют корку, препятствующую воздухо- и водообмену. Продолжительность процесса миграции нефтепродуктов и геометрия загрязняющего пятна во многом определяются пористостью и плотностью грунта, а также наличием геофизических барьеров [17]. Предложенный способ позволяет определять концентрацию керосина на разных срезах грунта, при этом каждый раз необходимо устанавливать значение $F_{фон}$.

Диффузия нефтепродуктов из грунта также определяется его влажностью и температурой. Интенсивность диффузии замедляется при понижении температуры с увеличением влагосодержания. Поэтому время установления равновесия керосина в системе грунт–воздух значительно увеличивается при пониженной температуре (15 ± 1 °С) во влажных грунтах ($45 \pm 2\%$) и может достигать 5–8 мин при детектировании невысоких концентраций керосина (до 50 мг), при этом значение s_r возрастает до 20–25%.

Влияние температуры грунта на миграцию легколетучих веществ учитывали с помощью температурного коэффициента k , который определяли в лабораторных условиях. Для этого готовили стандартные пробы керосина с одинаковой концентрацией ($C_k = 100$ мг/кг), термостатировали при $T = (15 \div 35)$ °С с шагом 5 °С. Измеряли ана-

Т а б л и ц а 3

Оценка погрешности измерений содержания керосина в черноземе методом «введено-найденно» ($P = 0,95; n = 5$)

Температура грунта T_2 , °С	«Введено» C , мг/кг	«Найдено» C , мг/кг	Относительная погрешность определений s_r , %
15	5,00	4,83±0,99	18,1
15	100	99±12	12,2
25	100	101±10	10,4
25	600	604±80	14,1
35	100	101,4±13	13,2

литический сигнал пьезосенсора в парах керосина при разной температуре грунта по методике, указанной выше, и рассчитывали температурный коэффициент миграции керосина из грунтов по уравнению линейной интерполяции:

$$k = (\Delta F_{T_1} - \Delta F_{T_2}) / (T_1 - T_2), \quad (4)$$

где ΔF_{T_1} и ΔF_{T_2} – аналитические сигналы пьезосенсора в парах керосина при температуре построения градуировочного графика ($T_1 = 25$ °С) и температуре анализируемого грунта (T_2) соответственно.

Установлено, что температурный коэффициент миграции керосина в интервале температур (15÷35) °С для каждого типа грунта мало изменяется и также зависит от плотности и пористости. Наибольшее значение $k = 7,4 \pm 0,4$ Гц/°С характерно для чернозема, обладающего минимальной плотностью и развитой пористостью. Незначительно меньшие значения k характерны для песка и суглинка ($6,8 \pm 0,2$; $6,5 \pm 0,2$ соответственно), поэтому в дальнейших расчетах для всех изученных грунтов использовали среднее значение ($k_{\text{ср}} = 7,0$).

При определении содержания керосина в грунтах в реальных условиях снимали верхний слой чернозема высотой 3–5 см, при необходимости разрыхляли корку из углеводородных загрязнений на поверхности песка и суглинка, затем измеряли температуру грунта (T_2), а также фоновое значение ($\Delta F_{\text{фон}}$) и ΔF загрязненного керосином грунта. Рассчитывали аналитический сигнал сорбции паров керосина ΔF_k с учетом температуры грунта и фонового уровня эмиссии легколетучих соединений по уравнению (5):

$$\Delta F_k = \Delta F - \Delta F_{\text{фон}} + k_{\text{ср}} \cdot (T_1 - T_2). \quad (5)$$

По градуировочным зависимостям (рис. 3) определяли концентрацию керосина в грунтах. Правильность и точность определений содержания керосина в грунтах методом пьезокварцевого микровзвешивания проверяли методом «введено-найденно» (табл. 3).

После проведения ~2000 циклов «сорбция-десорбция» происходит «старение» покрытия электродов ПКР, при этом в процессе регенерации не восстанавливается начальное значение частоты

колебаний резонатора до $F_0 \pm 300$ Гц ($\Delta m_{\text{п}} \approx 8,5\%$), снижается точность определений. Поэтому пьезосенсор необходимо периодически заменять на аналогичный с оптимальной массой модификатора электродов на основе МУНТ, проводить корректировку градуировочной зависимости и температурного коэффициента.

Таким образом, разработанный экспресс-способ определения содержания керосинов в грунтах методом пьезокварцевого микровзвешивания обладает рядом существенных преимуществ: 1) экономичность и мобильность измерительного устройства за счет использования энерго- и ресурсоэкономичного газоанализатора; 2) многократное применение пьезосенсора; 3) проведение анализа без стадий пробоотбора и пробоподготовки грунтов, а также без сложных расчетов результатов анализа; 4) проведение измерения «*in situ*» персоналом, не обладающим специальными навыками.

Погрешность определения содержания керосина в грунтах предложенным экспресс-способом зависит от концентрации керосина, температуры и влажности грунтов ($s_r \leq 25\%$). Диапазон измеряемых концентраций керосина составляет 5–600 мг/кг. Интервал значений рабочей температуры метода, составляющий (15÷35) °С, обусловлен устойчивостью ПКР к перепадам температуры и возможностью учета миграции керосина из грунтов в реальных условиях. При расширении температурного интервала существенный вклад в ошибку детектирования равновесных паров керосина над грунтами вносит зависимость эффективности сорбции паров от температуры окружающего воздуха, значительно отличающейся от температуры грунта, что приводит к увеличению значения s_r . В этом случае пробы грунта целесообразно анализировать в лабораторных условиях. Разработанный экспресс-способ можно использовать для определения содержания на разных срезах грунта не только керосинов, но и бензинов, и дизельных топлив с проведением предварительной калибровки пьезосенсора и установлением температурного коэффициента миграции топлив из грунта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экология. Пролиты керосина на военных аэродромах [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://archive.svoboda.org/programs/eco/2001/eco.072501.asp> (дата обращения 24.02.2016).
2. Перспективные технологии нефтегазовой индустрии. М., 2006. С. 85.
3. Гасанов К.С. // Журн. хим. проблем. 2003. № 1. С. 80.
4. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М., 1998.
5. Виленкина Ю.В. Дис. ... канд. геол.-минер. наук. М., 2007. С. 163.
6. Toti M., Dumitru M., Ignat P., Anghel A. // Scientific Papers. 2010. Vol. LIII. P. 93.
7. Kolesnikov S.I. Gayvoronskiy V.G., Kazeev K.Sh. // World Appl. Scien. J. 2013. № 25 (9). P. 1338.

8. Голубев А.А. Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. М., 2008.
9. ГОСТ Р 54039-2010. Качество почв. Экспресс-метод спектроскопии в ближней инфракрасной области для определения содержания нефтепродуктов. М., 2011.
10. Ледовская Н.С. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2010.
11. Кучменко Т.А., Кочетова Ж.Ю., Силина Ю.Е. / Пат. РФ. № 2302627. 2007. Бюл. № 19.
12. Кочетова Ж.Ю. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2003.
13. Кучменко Т.А., Шогенов Ю.Х. / Пат. РФ. № 2379699. 2010. Бюл. № 2.
14. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. СПб., 2000.
15. Руководство к практическим занятиям по методам санитарно-гигиенических исследований / под ред. Л.Г. Подуновой. М., 1990.
16. Королев В.А., Блудушкина Л.Б. // Инженерная геология. 2015. № 3. С. 22.
17. Тюленева В.А. и др. // Вестн. КДПУ. Экологическая безопасность. 2006. Ч. 2 (37). С. 110.
18. Трофимова Т.И. Курс физики. М., 2006.
19. Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные реакции в растворах / Под ред. Н.И. Никельсона. М., 1966. Т. 3. С. 124.

Поступила в редакцию 12.09.16

THE RAPID ASSESSMENT OF SOILS POLLUTION WITH KEROSENE BY MEANS OF PIEZOSENSOR ON THE BASE OF CARBON NANOTUBES

Zh. Yu. Kotchetova^{1*}, T.A. Kuchmenko², O.V. Bazarsky¹

¹MESC AF «N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air Force Academy», Voronezh;
²«Voronezh state University of engineering technologies»; *e-mail: z_yaiu@mail.ru

The possibility of the content kerosene determining in the ground with the use of a flash detector with an open cell detection based on the piez-sensor is considered. The coating of the electrodes of quartz crystal resonator and its weight for the detection of vapors kerosene in a wide range of concentrations, the structural parameters of the housing of the flash detector, the conditions for detecting PA-the most kerosene over the ground are optimized. The accuracy and reliability of the assessment of the level of kerosene contamination in different types of soils are estimated in the field conditionst.

Key words: Express analysis, pollution of soil, kerosene, piezosensor, carbon nanotubes.

Сведения об авторах: Кочетова Жанна Юрьевна – доцент кафедры физики и химии ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж), канд. хим. наук (z_yaiu@mail.ru); Кучменко Татьяна Анатольевна – зав. кафедрой физической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», докт. хим. наук, профессор, профессор РАН; Базарский Олег Владимирович – профессор кафедры физики и химии ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж), докт. физ.-матем. наук.