

**УДК 543.067.5**

## **ПЬЕЗОСОРБЦИОННЫЙ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ БЕНЗИНОМ**

*Кочетова Ж. Ю.<sup>1</sup>, Внукова С. В.<sup>1</sup>, Дубачева А. В.<sup>2</sup>, Кучменко Т. А.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Россия*

<sup>2</sup>*Муниципальное бюджетное образовательное учреждение Лицей № 2 г. Воронежа, Россия*

<sup>3</sup>*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия*

*E-mail: zk\_yva@mail.ru*

Изучено влияние натриевых солей диполифосфорной и триполифосфорной кислот (пирофосфата натрия и триполифосфата натрия) на процесс отверждения гипса. Исследована концентрационная зависимость ингибирующего действия каждой из солей в диапазоне концентраций 0,0031–0,05 моль/л. Показано, что оба полифосфата проявляют высокую ингибирующую активность, сопоставимую с активностью цитрата натрия. Практическое использование исследованных фосфатов наиболее эффективно в диапазоне концентраций 0,005–0,015 моль/л.

**Ключевые слова:** пьезокварцевый резонатор, многослойные углеродные нанотрубки, сорбция паров бензина, загрязнение почв.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Пары легких нефтепродуктов от автозаправок, станций перекачки и хранилищ топлива переносятся с атмосферным воздухом на значительные расстояния. При аварийных проливах топливо распространяется на прилегающие к источникам загрязнения территории с последующим сносом дождевыми осадками. Легкие нефтепродукты относятся к веществам 4 класса опасности (предельно допустимая концентрация в почве с учетом фона ПДК=100 мг/кг), однако подвижные нефтеуглеводороды могут фильтроваться в нижние слои грунтов, концентрироваться на естественных геохимических барьерах десятилетиями и образовывать подземные динамичные скопления – топливные линзы. Чистое топливо попадает в подземные воды и открытые водоемы, загрязняя питьевую воду и нанося огромный ущерб окружающей среде [1].

Бензин и керосин быстро испаряются, и уже через сутки после пролива в поверхностном слое почв остается ~ 20–25 % от их начальной концентрации. При постоянном воздействии источников выбросов в течение длительного времени в толще грунтов накапливается экологически опасное содержание нефтеуглеводородов, достигающее сотен ПДК, как, например, на территории нефтебазы «Красное знамя», функционирующей в г. Воронеж с 1938 года [2]. За это

время под нефтебазой сформировалась топливная линза толщиной в 1,3 м, которая мигрирует к Воронежскому водохранилищу [3].

Для лабораторного определения нефтепродуктов в почве распространен метод гравиметрии, как наиболее точный и экономичный [1]. Он основан на способности нефтепродуктов количественно переходить из почвы в органические растворители, затем полярные углеводороды отделяют на колонке с оксидом алюминия и взвешивают остаток на аналитических весах. В качестве растворителей используют токсичные хлороформ, гексан и хлористый метилен. Основным недостатком метода является его высокая трудоемкость и длительность исполнения. Кроме того, на полноту извлечения нефтяных углеводородов из почв влияют многие факторы: тип почв, марка нефтепродуктов, время от начала загрязнения [4]. Из распространенных на современном рынке концентратомеров по своим эксплуатационным характеристикам следует отметить ИК-спектрометры серии КН, АН, ИКН-025 [5]. Для рутинного контроля загрязнения почв нефтепродуктами применяют дорогостоящий инфракрасный Фурье-спектрометр «Инфралюм ФТ-08», требующий наличия для градуировки прибора и пробоподготовки токсичные реактивы и дополнительное оборудование, строгое соблюдение температурного режима при приготовлении растворов [6].

Высокая стоимость эколого-аналитических исследований приводит к сокращению числа точек мониторинга и перечня соединений, подлежащих обязательному контролю [7]. Поэтому вопрос разработки экономичных методик определения загрязнителей объектов окружающей среды в полевых условиях без пробоотбора и пробоподготовки чрезвычайно актуален. Внимание ученых привлекает создание сенсорных измерительных устройств, как наиболее экономичных, мобильных, экспрессных, характеризующихся удовлетворительными метрологическими характеристиками [8]. Метод пьезокварцевого микровзвешивания паров легколетучих веществ над поверхностью почвы является одним из перспективных направлений аналитического приборостроения для экологического мониторинга объектов окружающей среды [9, 10]. Ранее на основе пьезокварцевого резонатора был разработан анализатор керосина с высокими эксплуатационными характеристиками [11]. Сложность его применения заключается в том, что для исследований необходима проба сравнения, представляющая собой грунт того же типа, не загрязненный нефтеуглеводородами, что не всегда выполнимо в реальных условиях. При этом максимальный вклад в погрешность определения диффундирующих из почвы легколетучих углеводородов пьезосорбционным методом вносит влажность почвы.

Цель исследования – разработка экономичной, точной экспрессной методики пьезосорбционного определения бензина в почве в широких интервалах рабочих концентраций, температур и влажности почвы, не требующей пробы сравнения.

## **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Чувствительный элемент пьезосорбционного анализатора – кварцевая пластина АТ-среза с собственной частотой колебаний  $F_0 = 9-11$  МГц, на которую с двух сторон напылены металлические электроды с диаметром 5 мм (АО «Пьезо»,

г. Москва). При подключении к ним переменного напряжения кварцевая пластина колеблется с определенной частотой за счет обратного пьезоэффекта. При определенной частоте переменного напряжения в колебательной системе наступает резонанс. Приращение массы вещества на поверхности электродов при нанесении на них пленок сорбентов ( $m_{пл}$ , мкг) или адсорбции аналитов ( $m_{ан}$ , мкг) вызывает изменение резонансной частоты колебаний пьезокварцевой пластины на величину  $\Delta F = -km$  (где  $k$  – константа, зависящая от заводских характеристик пьезокварца) [12]. Масса адсорбата, в свою очередь, функционально связана с концентрацией паров аналита в околосенсорном пространстве и его содержанием в испытуемом образце почвы ( $C$ , мг/кг).

Для повышения чувствительности ( $S = \Delta F/C$ , Гц·кг/мг) и селективности микровзвешивания паров аналитов электроды кварцевой пластины модифицируют тонкими покрытиями из стандартных газохроматографических сорбентов, твердых фаз (наноструктуры), экстрактов из природных объектов и их растворов [13]. Сорбционная емкость покрытия электродов ( $a = m_{пл}/m_{ан}$ ) определяет верхний предел обнаружения метода. От природы покрытия электродов зависят также «время жизни» чувствительного элемента (число циклов «сорбция-десорбция» без изменения структуры покрытия), относительная погрешность микровзвешивания ( $\delta$ ) и кинетические характеристики сорбции паров аналитов (время сорбции  $\tau_c$ , время удерживания  $\tau_{1/2}$ ).

Для детектирования паров бензина в качестве чувствительного покрытия электродов пьезокварца ранее были выбраны многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). Они являются универсальным адсорбентом с высокой устойчивостью к нефтеуглеводородам и уникально высокой сорбционной емкостью [14]. Однако из-за низкой избирательности происходит брутто-взвешивание паров легких углеводородов, воды и естественных газов, содержащихся в почве (продуктов жизнедеятельности микроорганизмов).

Углеродные нанотрубки синтезировали газофазным химическим осаждением при пиролизе этанола в Черноголовке (рабочая группа С. С. Гражулене) [15]. Сорбционные покрытия на электродах пьезокварца формировали методом суспензирования, как указано в патенте [16].

Модифицированную МУНТ пьезокварцевую пластину закрепляют в держателе ячейки детектирования, который соединен с миниатюрными генератором частоты колебаний, частотомером и процессором, служащим для регистрации, преобразования сигналов пьезокварца и передачи их на цифровое табло (Рис. 1). Для определения бензина в почве использовали анализатор газов, разработанный на базе Воронежского государственного университета инженерных технологий (ООО «Сенсорика – новые технологии»).

Возможно проводное и беспроводное подключение датчика к любому устройству для отображения и хранения информации. Анализатор работает от сети или аккумулятора в течение двух суток без подзарядки. Ячейка детектирования выполнена из инертного материала (нержавеющей стали или стекла) в виде полого цилиндра без дна [17]. Перед каждым измерением фиксируют частоту колебания пьезокварцевого резонатора  $F_0$ , ненагруженного парами углеводородов. Затем

цилиндр открытой частью с острыми краями плотно, чтобы создать герметичность внутри ячейки детектирования, устанавливают на почву. Пары легколетучих соединений из нее диффундируют в верхнюю часть цилиндра – к пьезокварцу, частота колебаний которого уменьшается по мере их адсорбции. Измерения проводят с шагом  $\tau = 5$  с до установления условного равновесия в системе «почва-воздух», о чем свидетельствует замедление изменения частоты колебаний пьезокварца до 3 Гц/мин. Фиксируют минимальную частоту колебаний пьезокварца  $F$  и рассчитывают аналитический сигнал  $\Delta F = F_0 - F$ .

Концентрацию бензина в почве определяют по заранее построенным в лаборатории градуировочным графикам. Для их построения готовят серию стандартных проб бензина в почве в интервале концентраций 10–800 мг/кг. Масса каждой пробы составляет не менее 50 г. В стандартные образцы чистой сухой почвы также добавляют воду, моделируя естественные условия, когда весовая влажность почвы  $W$  изменяется в интервале от 0 до 12 %. Более высокая влажность почвы приводит к ее текучести, и анализ в естественных условиях проводить не целесообразно. Пробы после приготовления тщательно перемешивают и помещают в герметичные склянки. При необходимости их можно хранить при температуре не выше  $-6^\circ\text{C}$  в течение суток. Перед измерением температуру проб в склянках доводят до комнатной, затем высыпают почву на ровную плоскую поверхность так, чтобы открытая часть цилиндра ячейки детектирования накрывала ее полностью, и фиксируют изменение частоты колебаний пьезокварца, как указано выше.

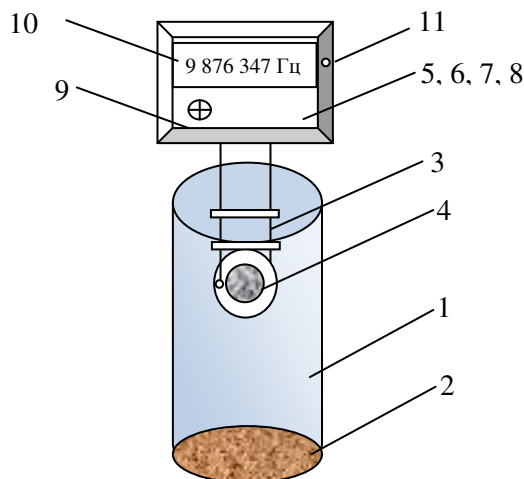


Рис. 1. Схема анализатора легких нефтепродуктов в почве.

1 – ячейка детектирования с открытым входом; 2 – почва; 3 – держатель пьезокварца; 4 – пьезокварц; 5 – генератор колебаний пьезокварца; 6 – микропроцессор; 7 – микрочастотомер; 8 – аккумулятор; 9 – защитный корпус; 10 – электронное табло; 11 – разъем для подключения устройства

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Объем ячейки детектирования значительно влияет на кинетические параметры сорбции анализов [18]. Для снижения влияния паров воды на микровзвешивание легких углеводородов высоту классической ячейки детектирования ( $h = 5$  см) увеличивали в несколько раз. При  $h \geq 50$  см кинетика диффузии из почвы и сорбции на МУНТ паров воды и нефтепродуктов становится различимой даже при  $W = 12\%$  (Рис. 2).

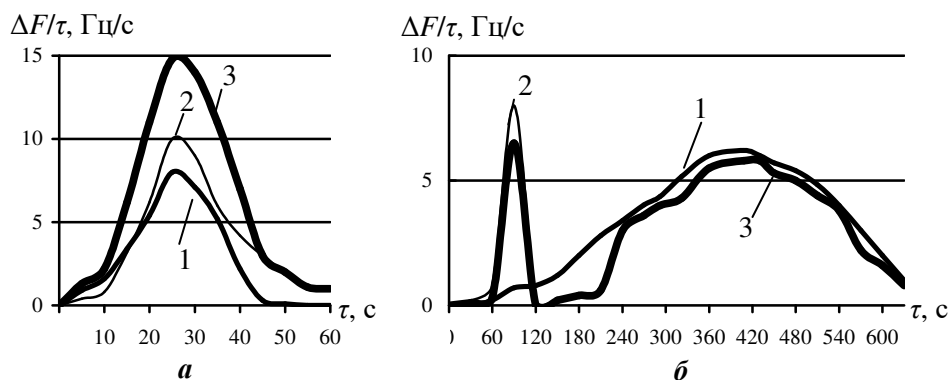


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции на МУНТ 1) паров бензина ( $C = 5$  мг/кг); 2) паров воды ( $W = 12\%$ ); 3) паров бензина и воды, присутствующих в почве одновременно ( $C = 5$  мг/кг;  $W = 12\%$ ), полученные при  $22 \pm 0,2$  °С с использованием ячеек детектирования с высотой а)  $h = 5$  см; б)  $h = 50$  см.

Увеличение объема ячейки детектирования дает возможность определять концентрацию нефтепродуктов в почве без дополнительных устройств для измерения ее влажности. Однако при низких концентрациях бензина в почве время измерения увеличивается более, чем в 10 раз. С увеличением уровня загрязнения почвы бензином время установления равновесия в ячейке детектирования сокращается и при  $C = 750\text{--}800$  мг/кг не превышает 300 с.

Время сорбции паров бензина увеличивается с повышением влажности почвы, а аналитический сигнал незначительно снижается, что объясняется наличием дополнительных связей бензина с водой, адсорбированной на частицах почвы, и снижением интенсивности диффузии углеводородов из ее слоя.

Время удерживания воды при температуре почвы  $5\text{--}35$  °С в исследуемом интервале ее влажности изменяется незначительно ( $\tau_{1/2} = 60\text{--}100$  с). Время удерживания бензина минимально при концентрации его в почве 800 мг/кг и при  $35$  °С оно составляет 120 с. Таким образом, верхние границы рабочих температур и концентраций метода ограничены селективностью микровзвешивания паров воды и бензина.

Флуктуации частоты колебаний пьезокварца на кинетической кривой сорбции паров бензина (Рис. 2б, линия 3) усиливаются с увеличением его концентрации и влажности почвы. Это может быть связано, с одной стороны, с неравномерностью

диффузии бензина из пор почвы, заполненных водой, а с другой – с особенностями установления равновесия в системе «сорбент-сорбат» в результате последовательной сорбции на МУНТ паров воды и легких углеводородов. Так как молекулы воды частично заполняют поры углеродных нанотрубок, то бензин взаимодействует не только с МУНТ, но и с водой. При достижении критической массы бензина на адсорбированной воде конгломераты воды и бензина десорбируют из МУНТ, что сопровождается замедлением изменения частоты колебания пьезокварца.

Градуировочный график в интервале концентраций бензина в почве  $C = 5-800$  мг/кг при различной ее влажности представлен на Рис. 3, он описывается усредненным уравнением:  $C = \Delta F/1,39$ .

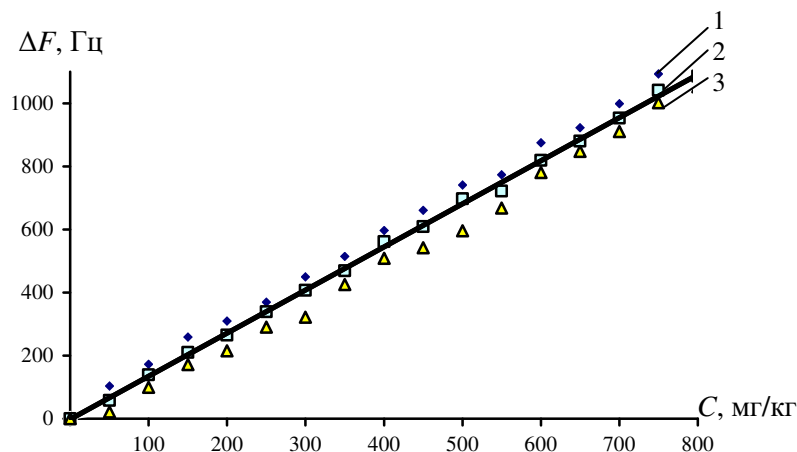


Рис. 3. Изотермы сорбции паров бензина над почвой при ее температуре  $t = 22 \pm 0,2$  °С и влажности  $W$  1) 0; 2) 6; 3) 12 %.

Для учета интенсивности десорбции бензина с поверхности частиц почвы при различных температурах почвы устанавливали температурный коэффициент  $k$ . Готовили серию проб сухой почвы с одинаковыми концентрациями бензина ( $C = 400$  мг/кг), которые термостатировали при  $t = 5-35$  °С с шагом 5 °С и измеряли над каждой аналитический сигнал микровзвешивания паров бензина  $\Delta F'$ . Температурный коэффициент рассчитывали по уравнению линейной интерполяции:

$$k = (\Delta F - \Delta F') / (t - t'), \quad (1)$$

где  $\Delta F$  и  $\Delta F'$  – аналитические сигналы паров бензина над почвой при температуре построения градуировочного графика  $t$  и температуре анализируемой почвы  $t'$ .

Температурный коэффициент в изученном интервале температур почвы изменяется неравномерно: до 15 °С среднее значение  $k$  составляет  $1,6 \pm 0,2$  Гц/°С; выше 15 °С –  $k = 3,1 \pm 0,5$  Гц/°С. Полученные результаты объясняются неравномерной зависимостью давления насыщенных паров легких нефтепродуктов от температуры [19]. С повышением влажности почвы при прочих равных условиях

температурный коэффициент сорбции паров бензина незначительно снижается, что мало влияет на погрешность определения концентрации бензина методом пьезокварцевого микровзвешивания.

В полевых условиях перед измерением необходимо снять верхний слой почвы высотой 5–10 см, из которого легколетучий бензин быстро испаряется; анализируемую почву взрыхлить и измерить ее температуру. На подготовленную почву установить плотно цилиндр ячейки детектирования и измерить  $\Delta F$ , как указано выше. По полученной градуировочной зависимости (Рис. 3) рассчитать концентрацию бензина в почве с учетом температурного коэффициента:

$$C = [\Delta F \pm k(22 - t')] / 1,39. \quad (2)$$

Апробацию методики проводили в лаборатории «Центра гигиены и эпидемиологии № 97» Федерального медико-биологического агентства России (г. Воронеж). В качестве арбитражного метода использовали гравиметрический [1]. Оценку погрешности методик проводили также методом «введено-найденно». Результаты измерений представлены в таблице 1.

**Таблица 1**  
**Оценка погрешности измерений концентрации бензина в почве (P=0,95; n=5)**

Пьезосорбционный экспресс-анализ					Метод гравиметрии	
W, %	t, °C	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг	Относительная ошибка определения, %	Найдено, мг/кг	Относительная ошибка определения, %
0	5	15	14,9±1,2	0,7	14,2±1,0	5,3
0	35	500	494±28	1,2	452±14	9,6
2,5	5	10	9,4±1,1	6	9,3±0,9	7
2,5	25	400	387±19	3,3	358±11	11
2,5	35	800	772±17	3,5	702±26	12,3
6	5	10	8,5±1,2	15	9,2±0,9	8
6	25	400	371±23	7,3	356±12	11
6	35	800	766±31	4,3	696±24	13
12	5	10	6,7±1,9	33	8,9±0,9	11
12	25	400	360±22	10	352±14	12
12	35	800	752±34	6	696±25	13

Результаты гравиметрического измерения содержания бензина в почве занижены максимум на 13 % от истинного значения, что связано, в первую очередь, с длительной пробоподготовкой и испарением легких углеводородов при повышении температуры почвы. Влажность почвы на гравиметрическое определение бензина в ней не оказывает значительного влияния.

Напротив, с увеличением содержания воды в исследуемой почве растет погрешность измерения паров бензина методом пьезокварцевого микровзвешивания. При низких концентрациях бензина в почве (10 мг/кг) и при

высокой влажности ( $W = 12\%$ ) относительная ошибка определений максимальна и составляет 33%. Температура при концентрациях бензина в почве выше  $C = 100$  мг/кг не оказывает значительное влияние на результаты анализа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанные портативный пьезосорбционный анализатор газов и методика с его применением позволяют в полевых условиях с высокой точностью определять содержание бензина в почве в широком интервале концентраций (5–800 мг/кг) и температур (5–35 °С). На точность определения оказывает влияние высокая влажность почв ( $W \sim 12\%$ ). При меньшем значении  $W$  относительная ошибка микровзвешивания паров бензина не превышает 15%, при этом не требуются дополнительные измерения влажности почвы.

Основными достоинствами способа оценки уровня загрязнения почвы бензином являются экономичность и экспрессность, которые достигаются за счет исключения длительных и трудоемких стадий пробоотбора, пробоподготовки, сложных математических расчетов результатов эксперимента, а также благодаря уникальной конструкции ячейки детектирования с открытым входом. Изменение объема ячейки детектирования позволяет варьировать кинетические параметры сорбции аналитов, присутствующих в почве, и определять их отдельно.

Пьезосорбционный анализатор газов отличается энерго- и ресурсоэкономичностью; чувствительный элемент анализатора на основе универсального сорбента из многослойных углеродных нанотрубок после 2–2,5 тыс. измерений легко заменяется на аналогичный; проведение эксперимента не требует наличия дополнительных расходных материалов и высокой квалификации химиков-лаборантов.

Способ экспресс-анализа уровня загрязнения бензином почвы и грунтов на разной глубине использован на территории нефтебазы «Красное знамя» [2]. С помощью предложенного пьезосенсорного анализатора возможно оконтуривание и оценка масштабов топливных линз.

### Список литературы

1. Кочетова Ж. Ю. Экомониторинг нефти и нефтепродуктов в объектах окружающей среды: монография / Ж. Ю. Кочетова. – Воронеж: ВУНЦ ВВС «ВВА», 2016. – 204 с.
2. Косинова И. И. Преобразование абиотических компонентов природной среды в районах длительно существующих объектов логистики нефтепродуктов / И. И. Косинова, В. А. Бударина, О. Г. Фонова [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. – 2019. – № 1. – С. 88–92.
3. Велин А. С. Геоэкологические особенности загрязнения грунтов и подземных вод в районе нефтехранилища «Красное знамя», г. Воронеж / А. С. Велин // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геоэкология. – 2017. – № 2. – С. 158–162.
4. Орлов Д. С. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв / Д. С. Орлов, В. Д. Васильевская – М.: МГУ, 1994. – 275 с.
5. ПНДФ 16.1:2.21-98. Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». – М.: Стандартиформ, 2003. – 16 с.



6. Околелова А. А. Определение содержания нефтепродуктов в почве инструментальными и ИК-спектральными методами / А. А. Околелова, Н. А. Рахимова, А. С. Мерзлякова [и др.] // *Фундаментальные исследования. Геолого-минералогические науки.* – 2014. – № 5-1. – С. 89–92.
7. Подгурская О. А. Изменения законодательства в области охраны атмосферного воздуха: доклад / О. А. Подгурская. – М.: Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, 2017. – <http://www.good-climate.com/materials/files/47.pdf>.
8. Проблемы аналитической химии / Научный совет по аналитической химии ОХНМ РАН. Т. 14: Химические сенсоры / под ред. Ю. Г. Власова. – М.: Наука, 2011. – 399 с.
9. Ermolaeva T. N. Piezoquartz biosensors for the analysis of environmental objects, foodstuff and for clinical diagnostic / T. N. Ermolaeva, E. N. Kalmykova, O. Yu. Shashkanova // *Russian Journal of General Chemistry.* – 2008. – Vol. 78, No 12. – P. 2430–2444.
10. Кочетова Ж. Ю. Экологические проблемы авиационно-ракетного кластера и оптимизация геомониторинга с применением пьезосенсорного датчика / Ж. Ю. Кочетова, О. В. Базарский, Т. А. Кучменко [и др.] // *Экология и промышленность России.* – 2018. – Т. 22, № 8. – С. 32–38.
11. Kotchetova Z. Y. Rapid assessment of soil pollution with kerosene using a carbon-nanotube-based piezosensor / Z. Y. Kotchetova, O. V. Bazarsky, T. A. Kuchmenko // *Moscow University Chemistry Bulletin.* – 2017. – Vol. 72, No 1. – P. 63–68.
12. Малов В. В. Пьезорезонансные датчики / В. В. Малов. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 272 с.
13. Кучменко Т. А. Инновационные решения в аналитическом контроле / Т. А. Кучменко. – Воронеж: ВГУИТ, 2009. – 251 с.
14. Kuchmenko T. A. Development of a piezosensor-based transducer, gas-analyzer, and ammonia detector / T. A. Kuchmenko, R. U. Umarkhanov, Z. Y. Kochetova [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry.* – 2012. – Vol. 67, No 11. – P. 930–937.
15. Шогенов Ю. Х. Особенности сорбции спиртов нормального и изомерного строения на углеродных наноматериалах / Ю. Х. Шогенов, Т. А. Кучменко, С. С. Гражулене // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2009. – Т. 9, Вып. 3. – С. 416–423.
16. Патент на изобретение RU 2379669 C1. Способ формирования на электродах пьезосенсоров сорбционных покрытий из углеродных нанотрубок / Т. А. Кучменко, Ю. Х. Шогенов. – 20.01.2010. – Заявка № 2008150975/28 от 22.12.2008.
17. Патент на изобретение RU 2302627 C1. Газоанализатор с открытым входом на основе пьезосенсоров / Т. А. Кучменко, Ж. Ю. Кочетова, Ю. Е. Силина. – 10.07.2007. – Заявка № 2006102742/28 от 31.01.2006.
18. Kuchmenko T. A. Determination of trace amounts of hydrogen sulfide in a gas flow using a piezoelectric detector / T. A. Kuchmenko, Zh. Yu. Kochetova, Yu. E. Silina [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry.* – 2007. – Vol. 62, No 8. – P. 781–787.
19. Гуреев А. А. Производство высокооктановых бензинов / А. А. Гуреев, Ю. М. Жоров, Е. В. Смидович. – М.: Химия, 1981. – 224 с.

## **PIEZOCONE EXPRESS-ANALYSIS OF SOIL CONTAMINATION WITH GASOLINE**

***Kochetova Zh. Yu.<sup>1</sup>, Vnukova S. V.<sup>1</sup>, Dubacheva A. V.<sup>2</sup>, Kuchmenko T. A.<sup>3</sup>***

*<sup>1</sup>Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy, Voronezh, Russian Federation*

*<sup>2</sup>Municipal budgetary educational institution Lyceum No 2 of Voronezh, Russian Federation*

*<sup>3</sup>Voronezh state University of engineering technologies, Voronezh, Russian Federation*

*E-mail: zk\_vva@mail.ru*

A portable piezosorption gas analyzer is presented that allows determining the concentration of light petroleum products in soils in the field without sampling and sample

preparation. The sensor element of the analyzer is a piezo-quartz resonator with a natural oscillation frequency of 9–11 MHz, the electrodes of which are modified with multilayer carbon nanotubes. The conditions for detecting gasoline vapors over contaminated soils in wide temperature ranges (5–35 °C) and concentrations (5–800 mg/kg) were optimized. The accuracy of micro-weighing of gasoline vapors in real conditions is significantly affected by soil moisture.

The original design of the detection cell with an open entrance, which is hermetically installed on the analyzed soil, is proposed. Changing the volume of the detection cell allows you to vary the kinetic parameters of sorption of water vapor and gasoline present in the soil, and determine them separately. When using a detection cell with a height of more than 50 cm, the relative error of microweighing of gasoline vapor does not exceed 15 % and additional measurements of soil moisture are not required.

The main advantages of the method for assessing the level of soil contamination with gasoline are expressiveness and simplicity of execution. The piezosorption gas analyzer is energy- and resource-efficient; the sensor element of the analyzer based on a universal sorbent made of multilayer carbon nanotubes is easily replaced with a similar one after 2–2.5 thousand measurements; the experiment does not require additional consumables and high qualification of laboratory chemists.

A method for rapid analysis of the level of gasoline contamination of soil and soils at different depths was used on the territory of the Krasnoe Znamya oil depot (Voronezh). With the help of the proposed piezosensory analyzer, it is possible to delineate and estimate the scale of fuel lenses.

**Keywords:** quartz crystal resonator, multi-layer carbon nanotubes, sorption of vapors of gasoline, the contamination of soils.

#### References

1. Kotchetova Zh. Yu., *Environmental monitoring of oil and petroleum products in the environment: monograph*, 204 p. (MERC AF "AFA", Voronezh, 2016). (in Russ.).
2. Kosinova I. I., Budarina V. A., Fonova O. G., Dolbilova S. V., Zinchenko E. V., Transformation of abiotic components of the natural environment in areas of long-existing oil products logistics facilities, *Bulletin of the Voronezh state University. Series: Geology*, **1**, 88 (2019). (in Russ.).
3. Velin A. S., Geoecological features of soil and underground water pollution in the area of the "Krasnoe Znamya" oil storage facility, Voronezh, *Bulletin of the Voronezh state University. Series: Geoecology*, **2**, 158 (2017). (in Russ.).
4. Orlov D. S., Vasilevskaya V. D., *Soil and environmental monitoring and soil protection*, 275 p. ("Moscow State University", Moscow, 1994). (in Russ.).
5. PNDF 16.1:2.21-98, *Method of measuring the mass fraction of petroleum products in soil and soil samples using the fluorimetric method on the "Fluorat-02" liquid analyzer*, 16 p. ("Standardinform", Moscow, 2003). (in Russ.).
6. Okolelova A. A., Rakhimova N. A., Merzlyakova A. S., Avilova V. S., Nguen Tien, Determination of the content of petroleum products in the soil by instrumental and IR-spectral methods, *Geological and mineralogical Sciences. Fundamental study*, **5**, 89 (2014). (in Russ.).
7. Podgursky O. A., *Changes in legislation in the field of atmospheric air protection: report*, <http://www.good-climate.com/materials/files/47.pdf>. (Ministry of natural resources and ecology of the Russian Federation, Moscow, 2017). (in Russ.).
8. Vlasov Yu. G., *Problems of analytical chemistry. Scientific Council for analytical chemistry of the Russian Academy of Sciences. Chemical sensor*, 399 p. ("Nauka", Moscow, 2011). (in Russ.).

9. Ermolaeva T. N., Kalmykova E. N., Shashkanova O. Yu., Piezoquartz biosensors for the analysis of environmental objects, foodstuff and for clinical diagnostic, *Russian Journal of General Chemistry*, **78**, 2430 (2008).
10. Kочетова Zh. Yu., Bazarsky O. V., Kuchmenko T. A., Maslova N. V., Environmental problems of the aviation and rocket cluster and optimization of Geomonitoring using a piezosensor sensor, *Ecology and industry in Russia*, **22**, 32 (2018). (in Russ.).
11. Kочетова Z. Y., Bazarsky O. V., Kuchmenko T. A., Rapid assessment of soil pollution with kerosene using a carbon-nanotube-based piezosensor, *Moscow University Chemistry Bulletin*, **72**, 63 (2017).
12. Malov V. V., *Piezoresonance sensors*, 272 p. ("Energoatomizdat", Moskow, 1989). (in Russ.).
13. Kuchmenko T. A., *Innovative solutions in analytical control*, 251 p. ("VGUIT", Voronezh, 2009). (in Russ.).
14. Kuchmenko T. A., Umarchanov R. U., Kochetova Z. Y., Belskikh N. V., Development of a piezosensor-based transducer, gas-analyzer, and ammonia detector, *Journal of Analytical Chemistry*, **67**, 930 (2012).
15. Shogenov Yu. H., Kuchmenko T. A. Features of sorption of alcohols of normal and isomeric structure on carbon nanomaterials, *Sorption and chromatographic processes*, **9**, 416 (2009). (in Russ.).
16. Kuchmenko T. A., Shogenov Yu. H. *Method for forming piezosensors of sorption coatings made of carbon nanotubes on electrodes*, Patent for invention, RU 2379669 C1 (2010). (in Russ.).
17. Kuchmenko T. A., Kochetova Z. Y., Silina Yu. E., *Gas analyzer with an open entrance*, Patent for invention, RU 2302627 C1 (2007). (in Russ.).
18. Kuchmenko T. A., Kochetova Zh. Yu., Silina Yu. E., Korenman Ya. I., Kulin L. A., Lapitskii I. V., Determination of trace amounts of hydrogen sulfide in a gas flow using a piezoelectric detector, *Journal of Analytical Chemistry*, **62**, 781 (2007).
19. Gureev A. A., Zhorov Yu. M., Smidovich E. V., *Production of high-octane gasoline*, 224 p. ("Chemistry", Moskow, 1981).