

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР И КОНЦЕНТРАЦИЙ

**Ж.Ю. Кочетова¹, О.В. Базарский¹, Т.А. Кучменко², А.А. Мишина²,
К.П. Щербак¹**

¹Военный авиационный инженерный университет
394064, Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54^а

²Воронежский государственный университет технологий
394000, Воронеж, пр. Революции, 19
z_vaiu@mail.ru

Поступила в редакцию 19 сентября 2011 г.

Изучена сорбция паров воды на пленках различной природы, являющихся модификаторами электродов пьезокварцевых резонаторов. Обоснован выбор условий сорбции; построены изотермы и изостеры сорбции на пленке поливинилпирролидона, характеризующейся наибольшей чувствительностью, сорбционной емкостью, устойчивостью к парам воды с концентрациями от 0 до 100 % отн. при температуре от -5 до 50 °С. Установлены аномально высокие сигналы сорбции паров воды при температуре фазового перехода (от 4 до 0 °С); рассчитаны термодинамические характеристики конденсации воды с различными концентрациями паров в газовой фазе. Разработан макет высокоточного анализатора относительной влажности воздуха, принцип действия которого основан на определении точки росы методом пьезокварцевого микровзвешивания.

Ключевые слова: относительная влажность воздуха, сорбция, пьезоэлектрический кварцевый резонатор, анализатор, точка росы.

Кочетова Жанна Юрьевна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физики и химии Военного авиационного инженерного университета.

Область научных интересов: метод пьезокварцевого микровзвешивания; датчики и анализаторы для определения легколетучих органических соединений в газовых средах различного генезиса; экологическая безопасность промышленных объектов.

Автор 80 научных публикаций, в том числе 4 учебных пособий, 8 изобретений, 12 статей в реферируемых изданиях.

Базарский Олег Владимирович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики и химии Военного авиационного инженерного университета; кафедры экологической геологии Воронежского государственного университета.

Область научных интересов: распознавание и классификация образов, в том числе экологических ситуаций.

Автор более 150 научных трудов, из них 60 статей в реферируемых журналах, 22 патента на изобретение, 2 монографии.

Кучменко Татьяна Анатольевна – доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой аналитической и физической химии Воронежского государственного технологического университета.

Область научных интересов: метод пьезокварцевого микровзвешивания, газоанализаторы типа «электронный нос», в частности разработка и практическое применение «статического пьезоэлектронного носа», пьезодатчиков для определения токсичных и опасных веществ в воздухе и воде; контроль качества и безопасности пищевых продуктов, неинвазивная диагностика заболеваний.

Автор 460 научных работ, в том числе 1 монографии, 7 учебных пособий, 75 изобретений и 100 статей в реферируемых изданиях.

Мишина Анастасия Александровна – аспирант третьего года обучения на кафедре аналитической и физической химии Воронежского государственного технологического университета.

Область научных интересов: определение методом пьезокварцевого микровзвешивания в газовой фазе аммиака, аминов, кислот и других газов-маркеров для оценки состояния живых систем.

Автор трех статей в реферируемых изданиях.

Щербак Кирилл Павлович – курсант четвертого курса Военного авиационного инженерного университета.

Научные интересы: методатчики, определение относительной влажности воздуха.

Введение

Влажность воздуха является важнейшей характеристикой погодных условий и климата, в том числе производственных и жилых помещений, технологических объектов. Существующие методы измерения влажности основаны на зависимости концентрации паров воды в воздухе от процессов испарения и конденсации, от ее теплоемкости, теплопроводности, диэлектрической проницаемости, поглощения электромагнитного излучения в определенном участке спектра и др. Наиболее часто применяются приборы для измерения и регистрации относительной влажности, в основе которых лежат методы точки росы, психрометрический, сорбционный [1, 2].

Высокой точностью характеризуются аспирационные психрометры, которые принято считать образцовыми приборами. С их помощью влажность воздуха может определяться при температурах не ниже $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, при более низких температурах применяют гигрометры. Общие недостатки существующих методов измерения влажности – высокая погрешность, особенно при отрицательных температурах и изменении содержания примесей (сопутствующих и загрязняющих атмосферу газов, пыли). Поэтому актуальна разработка новых измерительных устройств с высокой надежностью, избирательностью, точностью измерения, мобильностью, низкими энерго- и ресурсоемкостями, и, что особенно важно, диапазоном измерения относительной влажности воздуха от 0 до 100 % в

широком интервале температур, в том числе и отрицательном. К перспективным измерителям влажности следует отнести устройства, действие которых основано на принципе пьезокварцевого микровзвешивания. Чувствительным элементом в таких устройствах является пьезоэлектрический кварцевый резонатор (ПКР), характеризующийся низким температурным коэффициентом, высокой чувствительностью и экономичностью.

ПКР реагирует изменением собственной частоты колебаний при варьировании массы адсорбированного на его поверхности газообразного вещества. При этом изменение массы адсорбата, а, следовательно, и частоты колебаний резонатора, зависит от концентрации и состава адсорбируемых газовых сред [3, 4]. Принцип действия ПКР заключается в преобразовании аналитического сигнала, возникающего в результате взаимодействия исследуемой пробы с модификатором электродов резонатора, используемым для повышения чувствительности и селективности микровзвешивания газов, в физический сигнал – частоту колебаний F , Гц.

Цель работы – изучение сорбции паров воды на пленочных покрытиях электродов пьезокварцевых резонаторов в широком интервале температур и концентраций; обоснование выбора условий микровзвешивания сорбированных паров воды и создание макета высокоточного анализатора относительной влажности воздуха.

Экспериментальная часть

Эксперимент проводили на одноканальном анализаторе газов «САГО» (ООО «Сенсорные технологии» [5]) в статическом инжекторном режиме. Анализатор состоит из герметичной термостатируемой ячейки детектирования (объем 25 см^3) с держателем для ПКР; схемы возбуждения колебаний резонатора; частотомера; блока питания; дисплея с показанием изменения частоты колебаний ПКР. Для изучения сорбции паров воды газоанализатор был оснащен элементом Пельтье (ТЭМ 127 1,4-16), электронным термометром и блоком регенерации ячейки детектирования (рис. 1).

Насыщенные пары веществ получали в герметично закрытых самоуплотняющимися пробками термостатируемых колбах. На дне колб содержались жидкие фазы определяемых газов или ампулы с проницаемыми стенками, заполненные сжиженными газами. Диффузионное время релаксации газов вычисляли по уравнению Фика [6]. Насыщенные пары с рассчитанной

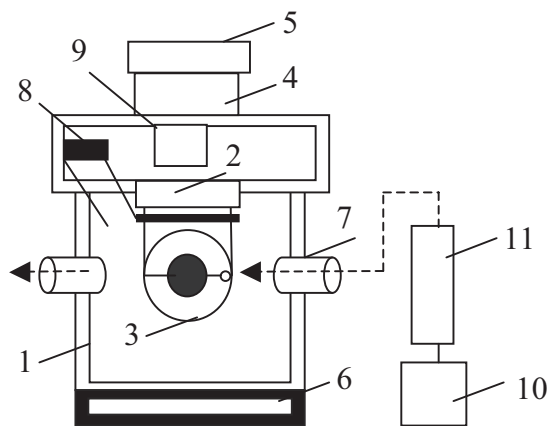


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – ячейка детектирования; 2 – держатель ПКР; 3 – ПКР; 4 – схема возбуждения колебаний ПКР; 5 – блок питания; 6 – дисплей; 7 – патрубки для ввода-вывода пробы и регенерации ячейки детектирования; 8 – элемент Пельтье; 9 – электронный термометр; 10 – насос; 11 – осушитель (силикагель)

по справочным данным концентрацией определяемых веществ [7] отбирали пробоотборником и инжектировали в генератор газов (рис. 2) [5]. Температуру паров t_n в исходных источниках веществ и генераторе контролировали термометром в интервале от $-2,0$ до $+50,0$ °С. Время перемешивания газа в генераторе составляло ~3 минуты [6]. Во избежание конденсации газов на стенках пробоотборника (медицинского шприца объемом 10 см^3 с силиконовым уплотнителем) и ячейки детектирования, их предварительно термостатировали при температуре, равной t_n . Правильность концентраций смесей, приготовленных в генераторе, проверяли методом газовой хроматографии [7].

Рассчитанный объем газообразной пробы отбирали из генератора и инжектировали шприцем в ячейку детектирования. Наиболее высокие и воспроизводимые аналитические сигналы зафиксированы в ячейках с перпендикулярно направленным потоком газа к электродам сенсора. При параллельном направлении анализируемой пробы по отношению к электродам ПКР чувствительность микровзвешивания уменьшается в 2 раза, что согласуется с ранее установленными закономерностями сорбции в проточных ячейках детектирования [8].

Применяли пьезорезонаторы АТ-среза с серебряными электродами и собственной частотой колебаний 15 МГц . Предварительно оба электрода ПКР модифицировали методом погружения кварца в раствор сорбента с последующим статическим испарением несвязанного растворителя до получения устойчивой пленки. Полноту удаления несвязанного растворителя из пленочного покрытия электродов контролировали по стабильности аналитического сигнала во времени: дрейф частоты колебаний кварца не должен превышать уровень шума ($\pm 2 \text{ Гц/мин}$).

В качестве пленок-модификаторов применяли полярные и среднеполярные газохроматографические сорбенты: полиэтиленгликоль-2000 (**ПЭГ-2000**), поливинилпирролидон (**ПВП**), Tween-20 (**T-20**), Тритон X-100 (**ТХ-100**); природный полимер сложного химического состава, проявляющий высокую сорбционную активность к полярным соединениям – пчелиный клей (**ПК**) [9]. При выборе сорбентов учитывали интервал их рабочих температур: $t_{\text{max}} < 40-50$ °С [9]. Нижние границы температур для пленочных покрытий электродов ПКР ранее не изучались. Установлено, что при минимальной температуре -2 °С, изученной в работе, характеристики пленок сорбентов не изменяются по сравнению с температурами до $+50$ °С.

Уменьшение частоты колебаний пьезокварцевого резонатора ΔF регистрировали с шагом 1 с от момента ввода пробы до установле-

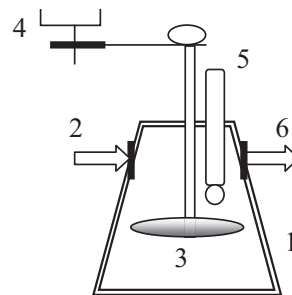


Рис. 2. Схема генератора газовых смесей: 1 – термостатируемый корпус генератора; 2 – патрубок для инжекторного ввода насыщенных паров аналитов; 3 – мешалка; 4 – мотор мешалки; 5 – термометр; 6 – патрубок для инжекторного отбора газовой смеси

ния равновесия в системе сорбат-сорбент или в ячейке детектирования.

Изменение массы покрытия, равномерно распределенной на кристалле вследствие напыления электродов, нанесения пленки модификатора или адсорбции вещества, в зависимости от изменения аналитического сигнала (ΔF , Гц) находили по уравнению Зауэрбрея [3, 4]

$$\Delta m = -\Delta F / K_f, \quad (1)$$

где K_f – градуировочная константа пьезокварцевых микровесов, Гц/мкг; m – масса пленочного покрытия микровесов или адсорбата, мкг.

Оптимальные массы пленок-модификаторов электродов ПКР были установлены ранее по критериям наибольшей чувствительности микровзвешивания, воспроизводимости результатов анализа и устойчивости при многократно повторяющихся циклах сорбции-десорбции. Для выбранных сорбентов $m = 15-25$ мкг [10].

Чувствительность микровзвешивания S (Гц \times м 3 /г) рассчитывали как отношение отклика пьезосенсора к концентрации воды в газовой пробе (c , г/м 3) [3]

$$S = \Delta F / c. \quad (2)$$

Сорбционную емкость модификатора a , соответствующую наибольшему количеству вещества, которое может адсорбироваться на пленочном покрытии определенной массы, вычисляли по уравнению [4]

$$a = \Delta F / \Delta F_{\text{пл}}, \quad (3)$$

где ΔF и $\Delta F_{\text{пл}}$ – изменение частоты колебаний ПКР в результате приращения на его электродах массы адсорбата и пленочного покрытия соответственно, Гц.

Относительную влажность (RH , % отн.) рассчитывали как отношение фактического содержания влаги в воздухе с учетом разбавления в генераторе к предельно возможному содержанию при данной температуре [2].

Обсуждение результатов

Характеристики пьезокварцевого микровзвешивания главным образом зависят от природы модификатора электродов резонатора [8]. Поэтому на первом этапе работ определяли чувствительность микровзвешивания паров воды и сорбционную емкость для всех изученных пленок сорбентов с оптимальными массами (табл. 1). Сорбционную емкость оценивали в жестких условиях сорбции: зонд с пьезосенсором помещали в герметично закрытый сосуд с нагретой до 50 ± 0.1 °С водой. Экспонирование пьезосенсора в насыщенных парах воды (равновесная концентрация в газовой фазе составляла 111.8 г/м³) продолжали до установления равновесия в системе сорбат-сорбент. Максимальными чувствительностью к парам воды, сорбционной емкостью, точностью микровзвешивания ($S_r < 3$ %), а также стабильностью базовой линии при многократно повторяющихся циклах сорбции-десорбции характеризуются пьезосенсоры на основе ПВП и Т-20.

Для оценки селективности выбранных сорбентов проводили микровзвешивание паров некоторых неорганических газов (диоксиды азота и серы, аммиак, сероводород), а также органических соединений различных классов (спирты, азотсодержащие соединения, фенолы, кетоны, альдегиды) с концентрациями, равными предельно допустимым в рабочей зоне [11]. Выбранные концентрации обусловлены возможным содержанием этих веществ в атмосферном воздухе вследствие газовых выбросов предприятий и автотранспорта.

Измерение аналитического сигнала сорбции паров химических веществ проводили в тех же условиях, что и паров воды. Концентрация воды соответствовала нормальному уровню относительной влажности (50–55 % отн.). Установлено, что изученные модификаторы проявляют высокое сорбционное сродство ко всем тестируемым соединениям, кроме оксидов серы и азота. Полярные молекулы органических соединений адсорбируются на пленках изученных модификаторов более интенсивно, чем пары воды.

Проблема неселективности метода пьезокварцевого микровзвешивания решается с применением различных подходов:

Разработка матрицы из нескольких пьезосенсоров с перекрестной чувствительностью к соединениям различной природы. Применение мультисенсорной матрицы значительно усложняет способ определения относительной влажности воздуха: требуются от 3 до 8 различных пьезосенсоров; необходима специальная программа визуализации и обработки массива откликов пьезосенсоров для проведения качественного и количественного анализов; увеличиваются энергопотребление датчика и его габаритные размеры, снижается мобильность; уменьшаются точность и надежность анализа вследствие различного «поведения» пленочных покрытий при перепадах температур [12, 13];

Фиксированное время считывания аналитического сигнала для определения изучаемого компонента. Такой подход возможен при подборе пленочного покрытия электродов с кинетикой сорбции изучаемого компонента, отличной от сопутствующих компонентов [10]. Для оценки кинетических особенностей сорбции изученных соединений строили хроночастотограммы.

Установлено, что пары воды на тонких пленках ПВП и Т-20 адсорбируются в первые 5 с после инжектирования пробы влажного воздуха в ячейку детектирования. В системе «ПВП – пары воды» за этот интервал времени устанавливается адсорбционное равновесие, т.е. аналитический сигнал далее не изменяется во времени. В системе «Т-20 – пары воды» наблюдаются самопроизвольный процесс десорбции воды с поверхности пленки через 5-10 с после ввода пробы. Затухающие процессы сорбции-десорбции паров воды на пленке Т-20 протекают самопроизвольно в течение 1-1.5 мин до наступления термодинамического равновесия в ячейке детектирования.

Интенсивная сорбция тестируемых сопутствующих соединений происходит через 10-15 с после инжектирования проб в ячейку детектирования. Следовательно, в начальный момент детектирования (до 5 с) сопутствующие компоненты не мешают определению воды (рис. 3, а).

Пьезосенсоры на основе Тритона Х-100 и ПК проявляют незначительные различия в кинетических параметрах сорбции по отношению к парам воды и сопутствующим компонентам (рис. 3, б), поэтому их применение для разработки анализатора влажности невозможно.

Таблица 1

Чувствительность микровзвешивания паров воды и сорбционная емкость модификаторов электродов ПК ($t_{\alpha, n} = 2.57$)

Модификатор	ПВП	Т-20	ПК	ПЭГ-200	ТХ-100
S_{cp} , Гц×м ³ /г	64 ± 1	54 ± 2	33 ± 2	32 ± 1	27 ± 1
$a \times 10^{-2}$	5.4	3.4	3.1	2.9	0.5
S_r , %	1.9	2.8	4.7	3.8	2.6

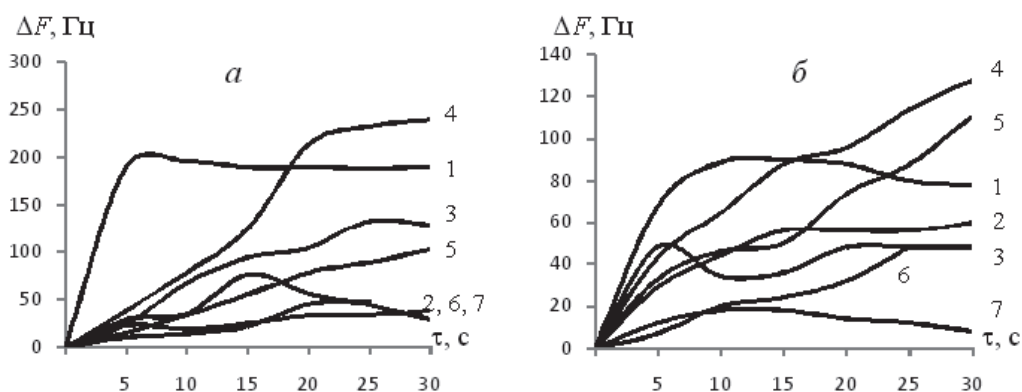


Рис. 3. Хроночастотограммы сорбции паров воды (1), аммиака (2), ацетона (3), этилового спирта (4), фенола (5), формальдегида (6) и сероводорода (7) на пленках ПВП (а) и ТХ-100 (б)

Для дальнейших исследований выбран пьезосенсор на основе ПВП. Аномально высокие аналитические сигналы при сорбции паров воды на пленке ПВП и стабильность аналитического сигнала (отсутствие самопроизвольной десорбции при недостигнутом термодинамическом равновесии в ячейке детектирования) объясняется образованием в системе сорбат-сорбент водородных связей [7]. Принудительная регенерация пьезосенсора чистым осушенным лабораторным воздухом протекает в течение 1-2 мин, масса и структура пленочного покрытия ПВП при проведении 2500 циклов сорбция-десорбция изменяется незначительно ($\Delta m = 0.6\%$). Нагревание воздуха до $40\text{ }^\circ\text{C}$ ускоряет время регенерации пленочного покрытия ПВП в 2-2.5 раза.

Построены изотермы сорбции паров воды с температурами $t_n = 5, 20$ и $40\text{ }^\circ\text{C}$ при соответствующих температурах в ячейке детектирования. Изотермы имеют вид s-образных кривых (рис. 4). При сорбции паров воды с $t_n = 5\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается увеличение аналитического сигнала. В то же время собственная частота колебаний пьезосенсора остается постоянной при понижении температуры без нагрузки парами воды, что согласуется с ранее полученными данными [3, 4]. Таким образом, увеличение ΔF вызвано не изменением частотных характеристик ПКР при низких температурах, а известными аномалиями свойств воды в диапазоне от 0 до $4\text{ }^\circ\text{C}$.

Изучена зависимость аналитического сигнала сорбции от температуры паров воды в интервале $(-2 \div 5) \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$. При понижении температуры до $0\text{ }^\circ\text{C}$ аналитический сигнал сорбции незначительно возрастает, затем остается постоянным. В методе пьезокварцевого микровзвешивания ΔF зависит от массы сорбата (1) и не должно существенно отличаться при изменении его температуры. В то же время известно, что в газовой фазе могут содержаться димеры воды H_4O_2 , причем с понижением температуры соотношение количества димеров к количеству мономеров повышается и может достигать 0.5

% [14]. Следует отметить, что вопрос влияния структурного состава паров воды на характеристики сорбции мало изучен. Благодаря высокой чувствительности ($10^{-12} - 10^{-7}\text{ г/см}^2$) и низкому температурному коэффициенту [3] метод пьезокварцевого микровзвешивания наиболее перспективен для решения этой задачи.

Для определения начала фазового перехода воды (точки росы) проводили сорбцию паров с начальной температурой $t_n = 20\text{ }^\circ\text{C}$. Аналитический сигнал измеряли при температурах в ячейке детектирования от 5 до $-2\text{ }^\circ\text{C}$. В ячейку детектирования, содержащую ненасыщенный водяной пар с массой $m_0 = 217.5 \times 10^{-6}\text{ г}$, инжестировали насыщенные пары воды с массой $m_1 = 285.5 \times 10^{-6}\text{ г}$. Относительная влажность в ячейке детектирования после инжестирования пробы составляла 84.1 %, что соответствует точке росы при температуре $\sim -3\text{ }^\circ\text{C}$ [2]. Экспериментально точка росы была установлена по возрастанию аналитического сигнала (рис. 5): ΔF скачкообразно увеличивается при температуре начала конденсации паров воды $4.0\text{ }^\circ\text{C}$, затем плавно повышается до $0\text{ }^\circ\text{C}$. При отрицательных температурах ΔF незначительно убывает.

На аналитический сигнал в значительной степени влияет выделение тепловой энергии

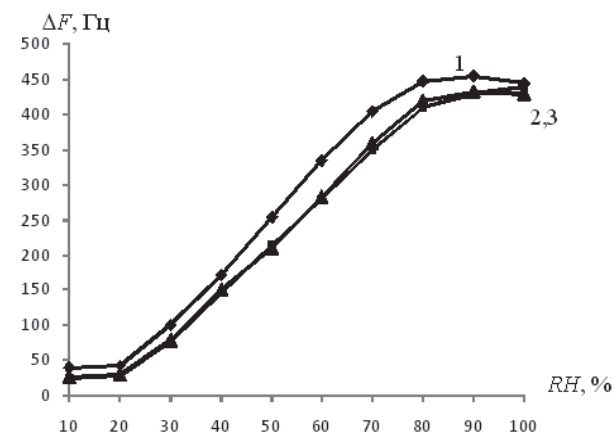


Рис. 4. Изотермы сорбции паров воды на пленке ПВП при температурах, $^\circ\text{C}$: 1 - 5; 2 - 20; 3 - (40 ± 0.1)

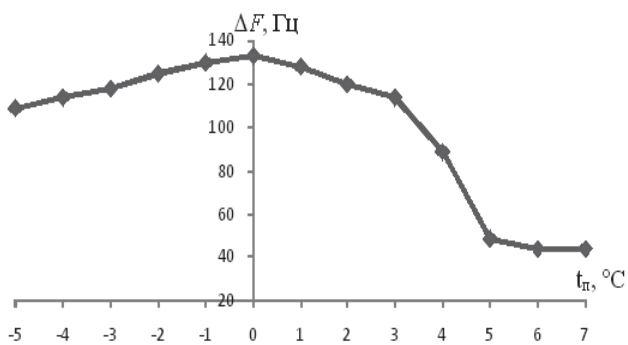


Рис. 5. Изостера сорбции на пленке ПВП паров воды с концентрацией 11.5 г/м³

во время фазового перехода водяного пара в жидкое состояние при достижении температуры точки росы ($r = 2.48$ МДж/кг), при этом повышается давление водяного пара.

Расчет тепловой энергии Q (МДж), выделяющейся в ячейке детектирования при фазовом переходе воды, для изохорного процесса проводили по уравнению:

$$Q = (m_0 + m_1) \times c_v \Delta T,$$

где c_v – теплоемкость пара при постоянном объеме, Дж/К×кг; ΔT – приращение температуры при выделении теплоты фазового перехода.

Теплоемкость пара рассчитывали по соотношению:

$$c_v = iR/2M,$$

где $i = 6$ – число степеней свободы водяного пара; M – молярная масса водяного пара, кг/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль ×К).

Следовательно, изменение температуры при конденсации паров воды зависит от соотношения m_0/m_1 и рассчитывается по уравнению (табл. 2):

$$\Delta t = m_1 \times r \times M / (3R(m_0 + m_1)) = r \times M / (3R(1 + m_0/m_1)).$$

Таким образом, приращение температуры может достигать ~2 °С. Для соотношения масс ненасыщенного и насыщенного паров воды $m_0/m_1 = 1.3$ температура на пленке ПВП повышается на 0.78 °С. Этот эффект значительно влияет на увеличение аналитического сигнала при температуре 4 °С.

Дальнейшее увеличение ΔF при температуре 2 °С можно объяснить с точки зрения Максвелловского распределения скоростей молекул пара в ячейке детектирования. Полностью конденсация имеющегося насыщенного и нена-

сыщенного пара происходит в интервале температур от 1 до 2 °С. Сначала конденсируются молекулы части насыщенного пара с низкими скоростями теплового движения (дигидроли). В это же время происходит охлаждение ненасыщенного пара до точки росы. На втором этапе конденсируется оставшаяся часть водяного пара с дальнейшим повышением температуры, и соответственно, возрастанием аналитического сигнала. Температуры конденсации для моно-, ди- и тригидролей воды могут быть разными и практически не изучены. Для разрыва дополнительных связей в кластерах воды требуется дополнительная энергия, и за точку росы можно условно принять середину интервала конденсации (3 °С), что соответствует расчетным данным.

При дальнейшем понижении температуры от 2 до 0 °С в системе «вода-насыщенные пары воды» наблюдается следующий фазовый переход – кристаллизация с выделением теплоты, равной 335 кДж/кг. Как и в случае конденсации, сначала в твердую фазу переходят ди-, затем моногидроли. При этом происходит дальнейшее увеличение аналитического сигнала за счет энергии второго фазового перехода. При отрицательных температурах (до -2°С), достигнутых в эксперименте, аналитический сигнал медленно убывает в соответствии с уменьшением давления насыщенных паров над поверхностью льда, что согласуется с расчетными значениями.

Полученные экспериментальные данные легли в основу разработки нового устройства на основе пьезорезонатора, позволяющего с высокой точностью и надежностью определять влажность воздуха в широком интервале температур по точке росы. Понятие точки росы является наиболее удобным техническим параметром для измерения влажности воздуха. Метод пьезокварцевого микровзвешивания с большей точностью, чем известные, позволяет определить точку росы для такого сложноструктурированного вещества как вода. При этом определяется температура начала конденсации паров воды в пленочном покрытии электродов ПКР, поэтому величина аналитического сигнала и процесс конденсации паров воды на стенках ячейки детектирования на точность анализа не влияют.

Для построения дифференциальных кривых сорбции (рис. 6) методом последовательного разбавления готовили растворы паровоздушных смесей с концентрациями 3.2-32 г/м³. Начальная температура в ячейке детектирования 30 °С была равна температуре инжектируемых

Таблица 2

Приращение температуры в ячейке детектирования при конденсации паров воды

m_0/m_1	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$\Delta t, \text{ }^\circ\text{C}$	1.43	1.19	0.90	0.72	0.60	0.51	0.45

паров воды. Охлаждение ячейки детектирования осуществляли элементом Пельтье, начиная с момента ввода пробы.

Для полученных зависимостей характерны 2 пика: I – сорбция паров воды (до 5 с); II – капиллярная конденсация. Капиллярная конденсация начинает проявляться при определенном значении давления пара, характерном для данной системы. К моменту снижения температуры до точки росы T_p (°C) поверхностная энергия адсорбента практически полностью скомпенсирована в результате полимолекулярной адсорбции, а микропоры заполнены молекулами воды. При дальнейшем уменьшении температуры конденсация происходит не только в порах ПВП с минимальными размерами, но и в более крупных. Таким образом, конденсация увеличивает поглощение (сорбцию) паров пористыми телами, что и объясняет появление второго пика на кинетических кривых сорбции. Величина и время выхода пиков зависят от концентрации паров воды. Температуру точки росы определяли по максимумам пиков (II) на полученных дифференциальных кривых сорбции; соответствующую ей относительную влажность воздуха – по справочным данным [2]. Скорость охлаждения ячейки детектирования варьируется в зависимости от измеряемого диапазона относительной влажности воздуха: с увеличением концентрации паров воды время сорбции возрастает, поэтому для получения второго пика ее необходимо уменьшать.

Заключение

Правильность определения проверяли методом «введено-найдено» (табл. 3). Для сравнительной оценки аналитических возможностей разработанного анализатора на основе ПКР выбраны наиболее часто применяемые устройства – волосной гигрометр и психрометр (табл. 4). Психрометр характеризуются большей точностью, чем волосной гигрометр, однако он не применим для измерения относительной влажности воздуха при отрицательных темпе-

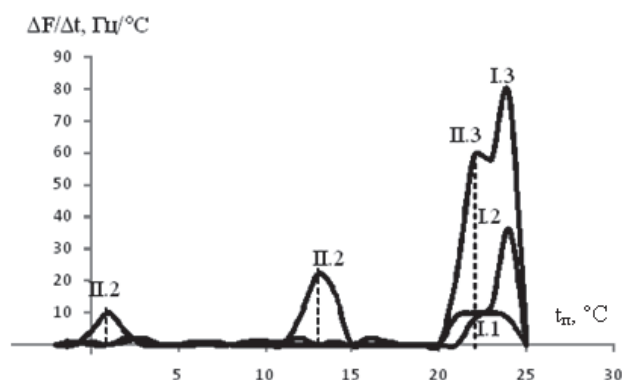


Рис. 6. Дифференциальные кривые сорбции (пик I) и конденсации (пик II) паров воды с концентрациями, г/м³: 1 – 4.6, 2 – 11.5, 3 – 20.7

ратурах. Погрешность существующих методов составляет 6-10 % и увеличивается при снижении температуры, кроме того существующие устройства требуют частой поверки, длительной подготовки к проведению определений, характеризуются низкой механической устойчивостью. Предлагаемый способ измерения точки росы с применением пьезокварцевых резонаторов более точен ($S_r \leq 4,0$), чем приведенные выше, позволяет определять относительную влажность воздуха во всем диапазоне концентраций от 0 до 100 %; характеризуется простотой аппаратного оформления и обработки результатов анализа; экономичностью; быстротой (время анализа не превышает 2 мин). Основным достоинством разработанного макета анали-

Таблица 3

Оценка правильности определения относительной влажности воздуха ($t_n = 25$ °C)

Введено <i>RH</i> , %	Найдено		S_r , %
	T_p , °C	<i>RH</i> , %	
20	1.5 ± 0.5	21.0 ± 0.8	1.8
50	13.5 ± 0.5	51.7 ± 2.4	3.3
90	23.5 ± 0.5	90.0 ± 2.0	4.0

Таблица 4

Сравнительный анализ измерения относительной влажности воздуха различными способами

Устройство для измерения относительной влажности воздуха	Интервал рабочих температур, °C	Интервал определяемых концентраций, % отн.	Максимальная погрешность измерений S_r , %
Волосной гигрометр (M34)	-20-85	30-100	10
Психрометр (M21A)	5-40	10-100	6
Анализатор на основе ПКР	температура воздуха не влияет на результаты измерений	0-100	4

затора является независимость результатов определения относительной влажности воздуха от температуры окружающей среды и агрегатного состояния воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мозиков В.А., Скирда И.А., Фисенко А.Н. Методы и средства гидрометеорологических измерений. Воронеж: Воен. авиац. инж. ун-т, 2009. 180 с.
2. Метеорологические измерения на аэродромах. СПб.: Гидрометеоздат, 2008. 427 с.
3. Малов В.В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. 272 с.
4. Кучменко Т.А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2001. 280 с.
5. Кучменко Т. А. Аппаратный комплекс пьезокварцевого микровзвешивания. Новое в мире «Электронных насосов». Воронеж: ВГТА, ООО «Сенсорные технологии», 2009. 155 с.
6. Трофимова Г.И. Курс общей физики. М.: Высшая школа, 1998.
7. Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные реакции в растворах / [Под ред. Н. И. Никельсона]. М.: Химия, 1966. Т. 3. С. 124-144.
8. Определение микроконцентраций сероводорода в потоке газа с применением пьезодетектора / Т.А. Кучменко и [др.] // Ж. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 8. С. 866-874.
9. Кочетова Ж.Ю. Определение легколетучих органических соединений в газовой фазе с применением пьезосорбционных сенсоров на основе синтетических и природных полимеров. Автореф. дис. ... к-та хим. наук. Саратов, 2003. 18 с.
10. Кучменко Т.А. Метод пьезокварцевого микровзвешивания в газовом органическом анализе: Дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2003. 475 с.
11. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: Справочник. Л.: Химия, 1985. 528 с.
12. Кучменко Т.А., Кочетова Ж.Ю., Коренман Я.И. Новые возможности анализа многокомпонентных газовых смесей с применением матрицы пьезосенсоров // Каталог рефератов и статей Международного Форума «Аналитика и Аналитики», 2003. Т. 1. С. 253.
13. Хидекели А. Какой нюх // Поиск. 1999. № 47. С. 4.
14. Мосин О.В. Молекулярная физика в трех ее агрегатных состояниях, 2007. [Электронный ресурс]: <http://www.liveinternet.ru/> (дата обращения 19.09.2011).

AIR HUMIDITY DETERMINATION WITHIN WIDE RANGE OF TEMPERATURES AND CONCENTRATION

**Zh.Yu. Kochetova¹, O.V. Bazarsky¹, T.A. Kuchmenko², A.A. Mishina²,
K.P. Scherbak¹**

¹*Air Force Engineering University
394064, Voronezh, Starykh Bolshevikov Street, 54^a*
²*Voronezh State University of Technologies
394000, Voronezh, Revolution Avenue, 19
z_vaiu@mail.ru*

Water vapour sorption on films of different nature – electrode modifiers of piezoquartz resonators has been studied. Sorption conditions selection has been proved; isotherms and isosteres of absorption on polyvinylpyrrolidone film sorptive capacity, water vapour stability from 0 to 100 % relative under (-5 ÷ 50) °C temperatures have been built. Abnormally high water vapour sorption signals under the temperature of phase transition (4 to 0) °C have been determined; thermodynamic water condensation characteristics having various concentrations in gaseous phase have been calculated. High precision sensor model of relative air humidity the operating principle of which is based on dew point determination by the piezoquartz microweighing method has been worked out.

Key words: determination, relative air humidity, sorption, piezoquartz microweighing, dew point.