

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ АВТОМАТИЧЕСКОЙ СЕПАРАЦИИ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕЙ СУСПЕНЗИИ

А.В. Тимофеев, П.Г. Иванов

Abstract: Синтез фуллереноподобных структур в электрической дуге по своей сути является процессом неизбежного характера, т.е. в данный момент нет достаточной информации и технологии, позволяющей получать фуллерены одного вида при возгонке графитовых стержней. Вследствие данной особенности, становится актуальной задача разделения растворов фуллереноподобных структур [Мищенко, Ткачев, 2008].

На сегодняшний день качественный и количественный анализ получаемых экстрактов фуллеренов можно произвести только на комплексе спектральных установок. Такой тип анализа синтезируемых фуллеренов является неприменимым для его внедрения в систему управления процессами из-за ограничений связанных со временем проведения комплекса анализов, а так же требованиями подготовки проб.

В большинстве случаев из-за отсутствия специализированных сенсоров, встраиваемых непосредственно в процесс, качественный состав выходного потока промышленных установок анализируется человеческим глазом или на основе эмпирических данных, полученных на основе приблизительного времени выхода индивидуальных фракций. Оба метода не дают высокой степени чистоты получаемых растворов. Таким образом, для решения задачи автоматической сепарации необходим поиск параметров, измерение которых позволит с высокой точностью разделять поток на мономолекулярные фракции.

Keywords: сенсоры, информационное моделирование, фуллерены, фотометрический анализ

Постановка задачи

Вычисление концентрации в многокомпонентной смеси является не тривиальной задачей. Дополнительную сложность создает природа самих фуллеренов, так как все они представляют собой молекулы, состоящие из атомов углерода, которые отличаются только строением и количеством атомов. Поэтому смеси фуллеренов дают очень схожие электронные спектры.

Спектрофотометрия входит в комплекс лабораторных методов, позволяющих однозначно определить качественный и количественный состав растворов, содержащих фуллерены. Поэтому решение задачи предполагается основывать на этом методе анализа после этапа жидкостной хроматографии. Выбор такой структуры системы позволяет анализировать динамическое изменение концентраций и позволит разделять смесь на фракции с чистотой, превышающей существующие промышленные методы сепарации.

В работе М.И.Булатова и И.П.Калинкина [Булатов, Калинин, 1986] оптическая плотность любой среды, содержащая ограниченное число компонентов, не взаимодействующих химически друг с другом, описана как суперпозиция оптических плотностей компонентов смеси при той же длине волны:

$$A_{\lambda} = a_{1\lambda} + a_{2\lambda} + a_{3\lambda} + \dots + a_{n\lambda} \quad (1)$$

причем каждая из парциальных плотностей равна:

$$a_{i\lambda} = \varepsilon_{i\lambda} \cdot C_i \cdot l \quad (2)$$

здесь $\varepsilon_{i\lambda}$ -молярный коэффициент светопоглощения вещества i при длине волны λ ; l - толщина поглощающего слоя, (см); C_i - концентрация поглощающего вещества, (моль/л).

В связи с особенностью процесса экстракции и разделения первоначального раствора смеси фуллеренов в потоке, выходящем из колонны хроматографа концентрация двух видов фуллеренов C60 и C70, достигает 98% [Попов, 2007].

Таким образом, можно уточнить задачу следующим образом: необходимо построить систему автоматической сепарации 2-х компонентной смеси на три фракции, на растворы чистого C60, смесь C60+C70 и чистого C70. Вторая фракция является промежуточной и будет присутствовать всегда.

Для реализации спектрофотометрического анализа необходимо исследование системы линейных уравнений:

$$\begin{cases} A_{\lambda 1} = \varepsilon_{1\lambda 1} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_{2\lambda 1} \cdot C_2 \cdot l \\ A_{\lambda 2} = \varepsilon_{1\lambda 2} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_{2\lambda 2} \cdot C_2 \cdot l \end{cases} \quad (3)$$

Но, как отмечалось ранее, на данный момент не существует двухволновых спектрофотометров работающих в условиях технологического потока.

Сенсор

Для физической реализации процесса автоматической сепарации потребовался сенсор, способный вычислять концентрацию растворенных в смеси фуллеренов и сигнализировать момент начала выхода очередной фазы из хроматографа. Его реализация была выполнена на светодиодной базе с принципом работы, основанным на светопоглощении. Конструкция сенсора представляет собой проточную кювету, помещенная в собирающийся корпус с оптопарами, количество которых зависит от требуемых длин волн. В контексте данной задачи используется две пары светодиод-фотодиод, как чувствительный элемент и микроконтроллер для выполнения расчетов и анализа. Макет данного датчика представлен на рисунке 1.

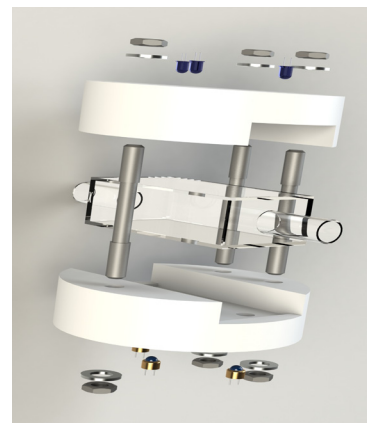


Рисунок 1. Прототип сенсора системы автоматической сепарации фуллеренов

В качестве математического аппарата для вычисления концентрации компонентов смеси применяется решение системы линейных уравнений (3). Для определения качественного состава потока используется отношение светопоглощения на двух различных длинах волн:

$$\frac{A_{\lambda 1}}{A_{\lambda 2}} = \frac{\varepsilon_{1\lambda 1}}{\varepsilon_{1\lambda 2}} + \frac{\varepsilon_{2\lambda 1}}{\varepsilon_{2\lambda 2}} \quad (4)$$

Уравнение (4) не зависит от количественной характеристики вещества, а определяется лишь физическими характеристиками компонентов. Поэтому изменение отношения будет наблюдаться только в моменты качественного изменения раствора проходящего через кювету. Как оказалось, область применения созданной системы может выходить за рамки установок по производству фуллеренов.

Другие области применения сенсора

В настоящее время в виду своих уникальных свойств фуллерены становятся все более популярными не только в лабораторных исследованиях, но и находят новое применение в существующих технологических процессах и при создании новых. Однако вследствие высокой цены, связанной с высокими затратами и потерями при выделении, применимость фуллеренов ограничена. Зачастую вместо чистых фуллеренов в производстве используют фуллеренсодержащую сажу, концентрация которых в ней достигает 15%

(производство каучуков, полимерных пленок и т.д.), а так же сажу, прошедшую этап экстракции при производстве фуллеренов. Формально эта сажа для производства фуллеренов является отходами, но может применяться как сырье в других сферах (строительные материалы и т.д.). В связи с этим требуется анализ, который обнаруживает присутствие фуллеренов в саже и который может дать количественную оценку их концентрации. Очень важно, что данные анализа можно подтвердить лабораторными приборами. При этом стоимость измерения и контроля качества будет значительно ниже и не будет требовать специально подготовленных для этого кадров.

Заключение

Важным результатом проделанной работы стало обнаружение информационного канала, по которому в процессе разделения хроматографического потока, удалось осуществить автоматическое управление. Экспериментальные результаты внедрения описанной системы автоматической сепарации углеродных наноматериалов показали, что своевременное автоматическое перенаправление потока, выходящего из колонны хроматографа, может обеспечить чистоту производимых фуллеренов не менее чем 98%. Важно отметить, что создание системы автоматического управления и интеллектуального контроля позволит полностью исключить человека оператора на описанном этапе производства.

Литература

[Мищенко, Ткачев, 2008] С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. Углеродные наноматериалы. Производство, Свойства, Применение. Москва. Машиностроение. 2008

[Булатов, Калинин, 1986] Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Ленинград. Химия. 1986

[Попов, 2007] Диссертация. Попов А.М. Свойства углеродных наноструктур и наноэлектромеханические системы на их основе. Троицк. 2007

Информация об авторах

Тимофеев Адиль Васильевич – заведующий лабораторией информационных технологий в управлении и робототехнике Санкт-Петербургского института информатики и автоматизации РАН, д.т.н., профессор, Заслуженный деятель науки РФ, 199178, Россия, Санкт-Петербург, 14-ая линия, д.39, СПИИРАН, tav@ias.spb.su

Иванов Павел Геннадьевич – аспирант Санкт-Петербургского института информатики и автоматизации РАН, waver_tech@mail.ru