
БЕЗОПАСНОСТЬ КРИТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ И ПОТЕНЦИАЛЬНО ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ

ПРЯМОЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ В ВОЗДУХЕ ВРЕДНЫХ И ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ И ОТБОР ПРОБ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОИОНИЗАЦИОННОГО ГАЗОВОГО ДЕТЕКТОРА

Д. В. Букин;

А. Л. Акимов;

С. В. Шарапов, кандидат технических наук, доцент.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Рассмотрена актуальная проблема совершенствования технического обеспечения исследования инородных техногенных нефтепродуктов, рассеянных в различных природных средах и находящихся в состоянии динамического равновесия между атмосферой, гидросферой и литосферой.

Ключевые слова: техногенные нефтепродукты, полимерные сорбенты, вредные вещества, газоанализатор

До настоящего времени не до конца разработанной остается проблема изучения инородных техногенных нефтепродуктов, рассеянных в различных природных средах и находящихся в состоянии динамического равновесия между атмосферой, гидросферой и литосферой. С трудом поддаются качественной и количественной оценке процессы взаимного перехода опасных и вредных веществ между этими средами, способные создавать чрезвычайные ситуации в какой-либо из них.

Одной из причин возникновения проблем при прогнозировании и мониторинге чрезвычайных ситуаций является слабое оснащение аналитическим оборудованием и адаптированными к нему современными методиками контроля химических, биологических и физических факторов воздействия на природные и антропогенные экосистемы.

Постоянный мониторинг состояния воздушного бассейна, осуществляемый на территориях нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятий, ориентирован, в основном, на контроль в воздухе вредных веществ, поступающих из резервуаров, технологического оборудования, магистральных и технологических трубопроводов как в условиях стабильного производственного процесса, так и при возникновении аварийных ситуаций. В то же время, в зонах длительного негативного воздействия различных загрязнителей на территории объектов нефтехимии и нефтепереработки в почвах может произойти накопление довольно больших количеств потенциально опасных и вредных веществ, часть из которых в нестационарных условиях окружающей среды, находясь в состоянии динамического равновесия с приземным слоем атмосферы, могут привести к созданию опасной экологической обстановки. В частности могут быть превышены ПДК вредных веществ. Вычленив эту составляющую источников загрязнения атмосферы

методом прямых измерений довольно затруднительно, поскольку замерам обычно подлежит суммарный объем воздуха. К тому же датчики газоанализаторов размещают, как правило, вблизи конкретных объектов, а не покрывают ими всю территорию предприятия.

Оценить состояние и уровень загрязнения почв, особенно на старых предприятиях с длительным сроком эксплуатации, очень важно, поскольку они несут в себе потенциальную экологическую опасность, связанную с естественной дегазацией почвенного слоя. Процессы дегазации внешне «спокойной», стабильной территории могут быть инициированы механическим повреждением почвенного слоя или изменениями климатических условий. Кроме того, в почвах могут происходить процессы деградации тяжелых компонентов застарелого загрязнения, приводящие к накоплению новых, как правило, более токсичных продуктов разложения. Эти процессы могут усилиться внезапно, под влиянием непредсказуемого изменения биоэкологической обстановки.

Из нескольких тысяч нормативов содержания вредных веществ, принятых в России, более 2000 касаются атмосферного воздуха населенных мест, более 3000 – воздуха рабочей зоны промышленных предприятий, примерно 2000 – поверхностных вод и только около 100 установлены для почв [1]. В частности, для почв не существует нормированных показателей содержания нефтепродуктов [2, 3].

Эффективное противодействие возникновению чрезвычайных ситуаций становится невозможным без дальнейшего совершенствования системы наблюдения, оценки и прогноза химических загрязнений техногенного происхождения (системы химического мониторинга), с учетом современных требований по составу индуцируемых веществ, диапазонам измерения их концентраций и другим признакам. Авторами предлагается прямой метод анализа воздуха и отбор проб для лабораторных исследований с использованием фотоионизационного газового детектора. Известный линейно-колориметрический метод определения паров ЛВЖ [4] по своей чувствительности не всегда способен удовлетворить потребности санитарного контроля воздуха. Так, минимально определяемые концентрации отдельных компонентов индикаторными трубками ЗАО «Крисмас+» составляют: для ацетона – 100 мг/м³; для бензина – 50 мг/м³; для бензола – 10 мг/м³; для гексана – 10 мг/м³; для дизельного топлива – 250 мг/м³. У индикаторных трубок фирмы Drager минимально определяемые концентрации составляют: для ацетона – 250 мг/м³; для бензола – 2 мг/м³; для гексана – 350 мг/м³; для суммы бензола, толуола, ксилолов (БТК) – 400 мг/м³ [5]. Таким образом, чувствительность трубок не всегда позволяет определять наличие вредных компонентов на уровне ПДК в воздухе рабочей зоны, а их применение для оценки состояния воздушного бассейна в населенных местах вообще невозможно.

С целью отработки методики газового анализа проведены испытания фотоионизационного детектора VX500 для оценки загазованности воздушного бассейна, а также для его использования в качестве пробоотборного устройства. Изучена динамика поглощения различных углеводородных и не углеводородных компонентов различными пористыми сорбентами. В качестве сорбентов для сбора и концентрирования летучих компонентов вредных и опасных веществ из воздуха в отечественной и зарубежной практике используют различные вещества.

Силикагели эффективны при анализе сухого воздуха и применяются для извлечения ХОС, хлорфенолов и других полярных соединений, однако высокая гидрофильность силикагелей ограничивает их применение. Полярная поверхность силикагелей хорошо сорбирует влагу, что может привести к их дезактивации и проскоку определяемых компонентов. Силикагель и оксид алюминия обычно используют как дополнение к активному углю, если нужно сконцентрировать полярные соединения. Кроме самого силикагеля применяют и сорбенты на его основе: порасил, сферосил, карбосил и хромосил. Наилучшими являются силикагели с диаметром пор от 0,2 до 0,3 нм и удельной поверхностью 100–200 м²/г при плотности 0,7–0,8 г/см³. Для извлечения ХОП и ПХБ широкое распространение получили макропористые сорбенты силохром С-80 или С-120 (фракция 0,3-0,5 мм) и силипор 300 (фракция 0,16-0,20 мм). Указанные сорбенты практически полностью поглощают фракции высокохлорированных бифенилов и ХОП, а аэрозоли

улавливают на фильтрах АФА-ВП. Фильтр и сорбент располагают последовательно друг за другом. В зависимости от марки сорбента максимальный объем проб может достигать 300–500 м³. После концентрирования, собранные загрязнители экстрагируют из сорбционных трубок с силикагелями полярными гидрофобными растворителями, которые хорошо десорбируют полярные органические соединения.

В настоящее время повысился интерес к химически модифицированным силикагелям (ХМС), которые представляют собой матрицу диоксида кремния с «пришитыми» к ней алкильными радикалами или иными группами. Повышенное внимание к ним объясняется тем, что свойства поверхности, контактирующей с газовой фазой, из которой извлекают органические загрязнители, отличаются от свойств исходного кремнезема. Изменив природу модифицирующего слоя, можно изменить характер взаимодействия сорбент/сорбат от полностью неспецифического (для пришитых алкильных групп) до электростатического (для ионов). Поэтому ХМС применяют для концентрирования различных веществ, причем можно выбрать такой сорбент, который будет избирателен только к определенному классу соединений или даже к отдельному веществу. ХМС удобны при концентрировании из воздуха ПАУ, пестицидов и других высококипящих органических соединений. Для этих целей применяют силикагели с пришитыми оксидипропионитрильными, октильными, фенилизоцианатными и другими группами. Их достоинство – количественная десорбция сконцентрированных соединений небольшим объемом растворителя. В частности, их применяют для определения ХОП, которые сорбируют из воздуха в патронах с дурапаком ОС (поросил С, модифицированный октанолом) или с дурапаком Р (поросил С, модифицированный фенилизоцианатом). Степень извлечения ХОП составляет 88–96 %, в то время как обычные сорбенты (активный уголь, силикагель, оксид алюминия) не применимы для этих целей. Применение сорбентов этого типа во влажной атмосфере может привести к изменению их свойств, поскольку они содержат легкогидролизующиеся связи. В этом случае целесообразно применять ХМС со связями, которые более устойчивы в присутствии влаги.

Оксид алюминия для отбора проб воздуха применяют редко. Им обычно заполняют сорбционные трубки для улавливания полярных соединений, которые десорбируют полярными растворителями. Молекулярные сита (цеолиты) 5А и 13Х применяют, в основном, для разделения и концентрирования примесей токсичных неорганических соединений, поскольку большинство органических веществ адсорбируется ими необратимо. Исключение составляют легколетучие акролеин, формальдегид и некоторые сероорганические соединения [6].

Пористые полимерные сорбенты для извлечения загрязняющих веществ применяют так же широко, как и активные угли. Они относительно инертны, гидрофобны, имеют достаточно высокую сорбционную емкость, их используют, как правило, для улавливания из воздуха токсичных веществ большой молекулярной массы, например пестицидов, в тех случаях, когда угли или силикагели неприемлемы из-за плохого извлечения органических загрязнителей. В зависимости от сорбционной емкости полимерные сорбенты подразделяются на три группы: с высокой емкостью (карбосфер, хромосорб 102, ХАД-7), со средней емкостью (ХАД-2, хромосорб 106, порпаки К и S) и с низкой емкостью (тенакс ОС, хромосорбы 104 и 105). Для характеристики сорбционных свойств сорбентов используют значения удельных объемов удерживания органических соединений при постоянной температуре.

За рубежом наиболее популярны такие полимерные сорбенты, как тенакс ОС, порпаки К и S, хромосорбы 104, 105 и 106, смолы ХАД, пенополиуретан, применяющийся для улавливания паров и аэрозолей пестицидов. В нашей стране для этих целей чаще всего применяют полисорбы, которые являются отечественными аналогами порпаков. Кроме того, синтезированы полимерные смолы (полиимиды, полиакрилаты, полифосфонаты и др.), многие из которых имеют высокую полярность и специфичны по отношению к альдегидам, карбоновым кислотам, эфирам. Большинство полимерных сорбентов относятся к сополимерам, в которых один из мономеров – стирол или этилбензол, а другой – производное винила. Соотношение мономеров определяет полярность, термическую

стабильность, площадь поверхности и размер пор сорбентов. Тенакс ОС является полимером 2,6-дифенил-фениленоксида.

Пористые полимерные сорбенты, несмотря на свою эффективность, дорогостоящи и поэтому малодоступны. К недостаткам следует отнести также необходимость их очистки. Например, сорбенты ХАД-2, ХАД-4, ХЕ-340, ХЕ-348 перед применением промывают водой, метанолом, метилхлоридом и сероуглеродом. При определении следовых количеств органических загрязнителей предварительно необходимо проверить чистоту не только сорбентов, но и растворителей, фильтрующих материалов и других реагентов, поскольку они могут служить источниками погрешности. В частности, эти требования обязательны при определении диоксинов[6].

Как уже отмечалось, среди полимерных сорбентов большинство предпочитают тенакс ОС, порпаки и хромосорбы. Тенакс ОС имеет высокую термическую стабильность, что облегчает термодесорбцию сорбированных веществ. Для порпаков характерен большой диапазон полярности. Хромосорбы подобны порпакам, их применяют для концентрирования органических соединений кислого и основного характера. Чаще других сорбентов этого типа применяют хромосорб 102, который имеет наибольшую удельную поверхность и извлекает из воздуха ХОП. В 90-х годах XX века в России были синтезированы новые пористые полимерные сорбенты (нитрополисорбы, аминополисорбы, сульфополисорбы и т.п.), позволяющие проводить селективное извлечение различных органических соединений. Эти сорбенты можно использовать для извлечения из воздуха нитросоединений, нитрилов, карбоновых кислот, аминов. Из других полимерных сорбентов следует упомянуть полидифенилфталиды и стирсорбы, которые не уступают лучшим зарубежным образцам и применяются для решения широкого круга задач.

Наряду с ними для улавливания микропримесей применяют смолы типа ХАД (амберлиты). Чаще других применяют смолу ХАД-2, которая по своим свойствам аналогична хромосорбу 102. Этот сорбент на 83-97 % улавливает ПХБ, причем проскок наступает лишь после пропускания через ловушку от 100 до 400 м³ воздуха. Смолу ХАД-4 применяют для концентрирования пестицидов. Смолы ХАД-7, -8, -9 и -12 более удобны для извлечения полярных соединений, а ХАД-1, -2 и -4 – для неполярных. Особенно широко амберлиты применяют для извлечения фосфорсодержащих пестицидов, которые плохо удерживаются активными углями и силикагелями. Степень их извлечения амберлитами ХАД-2 и ХАД-7 составляет 80–100 %. Высокая эффективность извлечения достигается благодаря большой удельной поверхности сорбентов и небольшим размерам пор.

Весьма селективным сорбентом хлорсодержащих пестицидов, ПХБ, хлорпарафинов является пенополиуретан. Этот сорбент (в быту – поролон) дешев, прост в изготовлении, легко меняет форму и позволяет проводить пробоотбор с высокой скоростью. Малолетучие ХОС почти полностью задерживаются пенополиуретаном, в то время как достаточно летучие пестициды, например альдрин, сорбируются лишь на 50 %. Блок из пенополиуретана толщиной 15 см способен полностью поглотить примеси ПХБ из объема воздуха 2700 м³.

Чем лучше сорбционные свойства применяемого сорбента, т.е. чем он эффективнее для сбора паров ЛВЖ, тем сложнее извлечь из него пробу для анализа, что заставляет использовать довольно высокие температуры десорбции, приводящие, порой, к разложению термически нестойких соединений [7]. В работах [8, 9] хорошие результаты были получены при использовании силикагеля АСК. Этот сорбент позволяет не только эффективно производить отбор паров ЛВЖ, но и, что самое главное, проводить в достаточно «мягких» условиях нагрева газовую термодесорбцию исследуемых компонентов.

В ходе настоящей работы была проведена калибровка прибора VX-500 и опробована возможность его использования в качестве пробоотборника паров нефтяных углеводородов и некоторых полярных органических соединений. Был определен нижний порог чувствительности газоанализатора и сравнение его с различными нормируемыми показателями воздушной среды. При использовании газоанализатора в качестве пробоотборника, к газоанализатору с помощью соединительных трубок присоединяется стеклянный патрон с сорбентом. Размеры патрона составляли: длина 34 мм, диаметр 6 мм.

Зернение сорбента составляло не менее 0,25 мм. При попытке использовать более мелкую фракцию мелкое зерно сорбента создавало сопротивление, которое встроенный компрессор прибора не мог преодолеть. После концентрирования паров на сорбент, патрон закрывается стеклотканью и помещается в полиэтиленовый пакет.

При испытаниях работы фотоионизационного газоанализатора VX500 в качестве исследуемых веществ были выбраны алкановые углеводороды (гексан, изооктан, декан), ароматические углеводороды (толуол, о-ксилол, бензол), спирт (этанол), кетон (ацетон), сложный эфир (этилацетат). С учетом молярной массы вещества, его плотности и заданного объема рассчитывалось необходимое количество каждого вещества, необходимое для создания в экспериментальном объеме концентрации, равной ПДК соответствующего компонента в воздухе рабочей зоны. В табл. 1 приведены показания газоанализатора при прямых измерениях концентраций анализируемых веществ в экспериментальном объеме и аналогичные показания при присоединении к газоанализатору стеклянного патрона с сорбентом. В качестве одного из сорбентов была испытана обычная печная сажа, собранная со стенок дымового канала лабораторной установки по сжиганию горючих материалов. По соотношению этих значений рассчитывались эффективности поглощения паров вредных веществ различными сорбентами, приводимые в табл. 2.

Эффективность сорбции компонентов различными сорбентами зависит от химического типа изученного вещества. Наилучшим сорбентом по отношению к веществам всех классов был активированный уголь. Среди алифатических углеводородов лучше всего на всех сорбентах сорбируется декан. Среди ароматических углеводородов – ксилол. Этанол и ацетон, помимо активированного угля, очень хорошо сорбируются силикагелем АСК. Этилацетат – цеолитом. Неплохую сорбционную способность показала печная сажа, особенно по отношению к углеводородам, в частности к толуолу.

По результатам проведенных экспериментов можно сказать, что данный газоанализатор возможно применять для оценки загазованности воздушного бассейна, в основном для закрытых помещений и в меньшей степени для открытого пространства. Удалось установить, что газоанализатор уверенно фиксирует концентрации паров на уровне ПДК рабочей зоны, начиная с самого минимального значения.

Таблица 1. Показания газоанализатора при прямых измерениях концентраций анализируемых веществ в экспериментальном объеме без сорбента и с использованием сорбентов

Вещество	ПДК паров в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	Концентрация паров, созданная в экспериментальном объеме, мг/м ³ (ppm)	Показания газоанализатора VX500, ppm							
			Без сорбента	Силикагель АСК	Цеолит	Полисорб-1	Хезасорб АВ, пропитанный 5 % СКТФГ-50	Хезасорб АВ-ГМДС (отмытый кислотой)	Уголь активированный	Сажа
Гексан	900	83,7	84,7	81,3	83,2	80,1	80,2	83,2	0,2	70,3
Изооктан	900	63,3	60,3	59,4	58,6	34,2	51,3	52,6	0,1	45,8
Декан	900	50,8	48,6	12,4	29,4	9,3	12,7	15,2	0,1	36,1
Толуол	150	13,1	11,6	9,1	8,9	6,2	5,5	6,5	0,1	4,2
О-ксилол	150	11,3	10,8	7,4	9,3	5,9	6,1	6,5	0,1	8,2
Бензол	15	1,5	1,4	1,3	1,4	0,6	1,3	1,4	0,1	1,2
Этанол	2000	523	530	34,5	385	380	480	494	0,8	530
Ацетон	800	82,9	81,3	45,6	82,5	54,8	71,6	79,1	0,9	69,2
Этилацетат	200	13,7	18,4	13	5	13,4	12,6	13,1	0,3	16,2

Таблица 2. Эффективность поглощения паров вредных веществ различными сорбентами

Вещество	Силикагель АСК 0,25-1	Цеолит	Полисорб -1	Хезасорб АВ, пропитанный 5% СКТФТ-50	Хезасорб АВ-ГМДС (отмытый кислотой)	Уголь активированный	Сажа
	Эффективность поглощения, %						
Гексан	4,0	1,8	5,4	5,3	1,8	99,8	17,0
Изооктан	1,5	2,8	43,3	14,9	12,8	99,8	24,0
Декан	74,5	39,5	80,9	73,9	68,7	99,8	25,7
Толуол	21,6	23,3	46,6	52,6	44,0	99,1	63,8
О-ксилол	31,5	13,9	45,4	43,5	39,8	99,1	24,1
Бензол	7,1	0,0	57,1	7,1	0,0	92,9	14,3
Этанол	93,5	27,3	28,3	9,4	6,8	99,8	0,0
Ацетон	43,9	0	32,6	11,9	2,7	98,9	14,9
Этилацетат	29,3	72,8	27,2	31,5	28,8	98,4	12,0

Большое значение имеет тот факт, что газоанализатор VX500 может быть использован в качестве пробоотборного устройства, что исключает необходимость конструирования специальных пробоотборников.

Литература

1. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды./ Под ред. Л. К. Исаева – СПб., 1998 – 896 с.
2. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. – М., 1987.
3. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочные допустимые количества (ОДК) химических веществ в почве / Минздрав России. – М., 1993.
4. ГОСТ 12.1.014-84 Воздух рабочей зоны. Метод измерения концентраций вредных веществ индикаторными трубками.
5. Экоаналитический и санитарный контроль: Перечень нормативно-методических и справочных документов / Под ред. Б.В. Смолева. – СПб., 2002. – 110 с.
6. Майстренко В. Н., Ключев Н. А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. – М., 2004. – 323 с.
7. Чешко И. Д. Экспертиза пожаров (объекты, методы, методики исследования) – СПб., 1997.
8. Галишев М. А., Шарапов С. В., Кононов С. И., Клаптюк И. В., Кондратьев С.А. Диагностика инициаторов горения, используемых для поджогов, на основании исследования летучих компонентов горючих жидкостей // Пожаровзрывобезопасность. – 2005. – № 3. – С. 64–71.
9. Галишев М. А., Чешко И. Д. Обнаружение и экспертное исследование остатков горючих жидкостей – средств поджога // Пожаровзрывобезопасность. – 2004. – № 3.