

УДК 543.544

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В РЕЖИМЕ ОНЛАЙН И ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ФОТОМЕТРИИ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2023 г. Э. Ф. Валиева^а, *, Р. М. Хатмуллина^б, В. И. Сафарова^б, И. П. Гончарова^б

^аБашкирский государственный университет, химический факультет
ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450074 Россия

^бГосударственное бюджетное учреждение Республики Башкортостан,
Управление государственного аналитического контроля
ул. Российская, 21, Уфа, 450104 Россия

*e-mail: elmira_valieva_94@mail.ru

Поступила в редакцию 22.03.2022 г.

После доработки 12.04.2022 г.

Принята к публикации 12.04.2022 г.

Представлены результаты определения серосодержащих соединений в атмосферном воздухе, загрязненном продуктами разгерметизации продуктопровода с газовым конденсатом. Определение сероводорода проводили в режиме онлайн с использованием передвижных станций автоматического контроля и фотометрическим методом в стационарной лаборатории. Органические серосодержащие соединения (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды) идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии. Установили, что результаты анализа, полученные в автоматическом режиме, отражают суммарное содержание сероводорода и некоторых сераорганических соединений.

Ключевые слова: экоаналитический контроль, сероводород, автоматизированные системы контроля, газоанализатор, хромато-масс-спектрометрия, фотометрия.

DOI: 10.31857/S0044450223010139, **EDN:** KKYOOR

Одно из направлений аналитической химии – экоаналитический контроль (ЭАК) объектов окружающей среды [1]. Оценка загрязненности атмосферного воздуха относится к наиболее сложным задачам ЭАК, что связано с высокой подвижностью воздушных масс и необходимостью определения следовых концентраций токсикантов.

Источниками загрязнения атмосферного воздуха являются промышленные предприятия, выбросы автотранспорта и т.д. К наиболее крупным источникам загрязнения воздушной среды относятся нефтедобывающие и нефтеперерабатывающие предприятия [2].

К распространенным загрязняющим веществам атмосферного воздуха, поступающим от нефтяной отрасли, относятся летучие углеводороды (УВ). В регионах, где добывают, перерабатывают и транспортируют тяжелые высокосернистые нефти, загрязняющими примесями помимо УВ являются сероводород H₂S, диоксид серы SO₂, меркаптаны RSH и органические сульфиды R–S–R₁. Летучие сераорганические соединения присутствуют также в газовом конденсате ряда нефтяных месторождений [3]. Значительный вклад в загрязнение воздуха вносят аварийные и

чрезвычайные ситуации, возникающие в результате разгерметизации продуктопроводов [4]. Так как любая авария сопровождается экстремальным загрязнением, важно обеспечить своевременный контроль развития аварийной ситуации для получения оперативной информации о состоянии объектов окружающей среды. Важно, чтобы полученные результаты были не только достоверными, но и своевременными. Анализ литературы показывает [5, 6], что проблема определения органических и неорганических соединений нефтегазовой отрасли в различных объектах как в штатном режиме работы предприятий, так и при аварийных ситуациях остается весьма актуальной.

Оптимальным решением вопроса обеспечения оперативного мониторинга атмосферного воздуха является использование автоматизированных станций и датчиков контроля на источниках загрязнения, а также передвижных автоматических комплексов. Такие комплексы оснащены оборудованием, позволяющим в режиме реального времени наблюдать за качеством воздуха, обеспечивая постоянную передачу полученных онлайн результатов. Одновременно ведется мониторинг

метеорологических параметров, поскольку температура, скорость и направление ветра влияют на накопление и распространение загрязненных воздушных потоков.

Имеется большое число публикаций, посвященных определению органических и неорганических соединений в атмосферном воздухе различными методами как в стационарных лабораториях [7–10], так и с помощью газоанализаторов на автоматизированных постах и передвижных экологических лабораториях.

Цель настоящей работы – оценка загрязнения воздушной среды компонентами газового конденсата и сопоставление результатов анализа, полученных с помощью газоанализатора в режиме онлайн и методами фотометрии и хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся атмосферный воздух, загрязненный летучими компонентами нефти и газового конденсата. В воздухе определяли сероводород, серосодержащие органические соединения и другие вещества.

Методы исследования. *Фотометрическое определение* сероводорода в пробах воздуха проводили на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ по методике [11], основанной на поглощении сероводорода тонкой пленкой суспензии гидроксида кадмия в растворе триэтаноламина, нанесенной на стеклянные гранулы.

Раствор триэтаноламина (20%-ный) готовили следующим образом: к 20 г триэтаноламина добавляли 80 мл дистиллированной воды и перемешивали. Для пропитки сорбционных трубок использовали мелкодисперсную суспензию гидроксида кадмия, которую готовили растворением 10 г сульфата кадмия в 100 мл 20%-ного раствора триэтаноламина с добавлением к полученному раствору 3.8 мл 50%-ного раствора NaOH. Для приготовления раствора хлорида железа(III) в 20 мл дистиллированной воды растворяли 50 г FeCl₃, после чего объем доводили до 50 мл дистиллированной водой. Концентрацию сероводорода устанавливали по интенсивности окраски метиленовой сини, образующейся при взаимодействии сульфида кадмия с N,N-диметил-*n*-фенилендиамином в присутствии хлорного железа. Использовали реактивы квалификации не ниже ч. д. а.

Для определения сульфид-ионов строили градуировочный график – зависимость оптической плотности от массы сульфид-ионов. В качестве стандартного образца применяли государственный стандартный образец водного раствора сульфид-ионов с концентрацией 1 г/л. Относительная суммарная погрешность определения H₂S в атмосферном воздухе в диапазоне 0.006–0.01 мг/м³ не

превышала 25% при доверительной вероятности $P = 0.95$.

Пробы воздуха для анализа отбирали пропусканием исследуемого воздуха через сорбционную трубку со стеклянными гранулами с расходом 4 дм³/мин в течение 20 мин.

В автоматическом режиме сероводород определяли с помощью газоанализатора HORIBA AP5A-370 (Horiba, Япония) непрерывного действия, установленного на передвижной экологической лаборатории контроля атмосферного воздуха (ПЭЛКАВ). Определение H₂S основано на его окислении до диоксида серы во встроенном высокотемпературном конвертере CU-1 (300–350°C) [12] в присутствии катализатора с последующим измерением интенсивности флуоресценции молекул SO₂. Анализ проб воздуха с помощью ПЭЛКАВ проводили непрерывно в дневное и ночное время с целью получения результатов в режиме онлайн [13].

Хромато-масс-спектрометрию использовали для обнаружения, идентификации и определения летучих органических, в том числе серосодержащих соединений (меркаптанов, сульфидов и дисульфидов). Анализ проводили на хроматографе Shimadzu GCMS-QP2010 Plus (Япония) с масс-спектрометрическим детектором. Метод основан на концентрировании примесей из воздуха на твердый сорбент с последующей термодесорбцией, газохроматографическом разделении на капиллярной колонке (Supelco SPB-5, 60 м × 0.32 мм × 1.0 мкм), идентификации по масс-спектрам и определении аналитов по градуировочным характеристикам. Условия масс-спектрометрического анализа: энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура интерфейса 260°C, температура ионного источника 200°C, режим регистрации – сканирование по полному ионному току в диапазоне массовых чисел m/z 34–280. Пробы воздуха для анализа методом ХМС отбирали с помощью аспиратора Хроматэк ПВ-2 (Россия) с расходом 50 см³/мин в течение 20 мин в специальные трубки, заполненные угольными сорбентами Carboxen, Carboxen и полимерным Tenax TA. Сорбционные трубки перед отбором выдерживали в устройстве для кондиционирования ТС-20 в токе чистого азота. Для извлечения определяемых компонентов из сорбционных трубок использовали двухстадийный термодесорбер Unity 2 (Markes International, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рис. 1 иллюстрирует динамику изменения концентрации сероводорода в атмосферном воздухе по результатам, полученным с использованием газоанализатора в автоматическом режиме. Установлено, что содержание H₂S во много раз

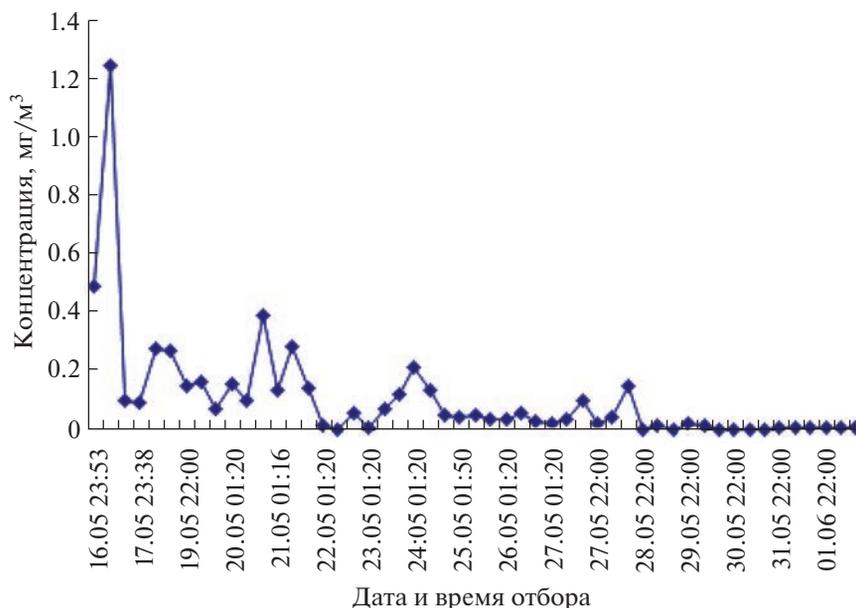


Рис. 1. Динамика изменения концентраций сероводорода в атмосферном воздухе в режиме онлайн.

превышает предельно допустимую концентрацию для населенных мест, при этом максимальное превышение составило 157 раз.

В табл. 1 представлены результаты анализа проб атмосферного воздуха, полученные в режиме онлайн и в стационарной лаборатории фотометрическим методом.

Газовый конденсат и нефтепродукты представляют собой смесь УВ и других органических и неорганических веществ, часть из которых способна поглощать УФ-излучение и флуоресцировать. К таким веществам относятся, например, дисульфид углерода (CS_2), этилен и др. [14, 15]. Также известно, что в составе газового конденса-

та и нефтепродуктов присутствуют легкоокисляющиеся и летучие сераорганические соединения, которые при высоких температурах могут окисляться с образованием различных продуктов окисления, в том числе диоксида серы SO_2 .

Наиболее легко подвергаются окислению меркаптаны. При этом образуются нестойкие дисульфиды, которые под действием мягких окислителей образуют тиолсульфинаты, тиолсульфонаты, дисульфоны и сульфокислоты. Меркаптаны термически нестабильны. Высокомолекулярные гомологи могут разлагаться при температуре ниже $100^\circ C$. Низшие меркаптаны при температуре до $300^\circ C$ об-

Таблица 1. Результаты (mg/m^3) анализа проб атмосферного воздуха, полученные методом фотометрии и в режиме онлайн с помощью автоматического газоанализатора ($P = 0.95$)

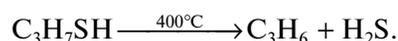
Дата/время отбора	Газоанализатор (ПЭЛКАВ)	Фотометрия
16.05.2016/23 ⁵³ –00 ¹⁷	0.49 ± 0.12	Не анализировали
17.05.2016/01 ²⁵ –01 ⁴⁵	1.25 ± 0.31	Не анализировали
17.05.2016/12 ¹⁵ –12 ³⁵	0.050 ± 0.013	0.044 ± 0.011
17.05.2016/14 ¹⁵ –14 ³⁵	0.085 ± 0.021	0.007 ± 0.002
17.05.2016/16 ⁰⁰ –16 ²⁰	0.089 ± 0.022	<0.006
17.05.2016/21 ¹⁵ –21 ³⁵	0.097 ± 0.024	<0.006
18.05.2016/21 ³⁷ –21 ⁵⁷	0.278 ± 0.070	<0.006
19.05.2016/02 ⁰⁷ –02 ²⁷	0.159 ± 0.040	<0.006
19.05.2016/04 ⁴⁵ –05 ⁰⁵	0.070 ± 0.018	<0.006
21.05.2016/01 ¹⁶ –01 ³⁶	0.136 ± 0.034	<0.006

Таблица 2. Результаты (мг/м^3) анализа атмосферного воздуха, полученные методом хромато-масс-спектрометрии и в режиме онлайн с помощью автоматического газоанализатора ($P = 0.95$)

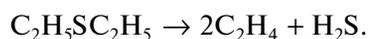
Время отбора	ΣRSH^*	$\Sigma\text{R-S-R}_1^{**}$	$\Sigma\text{RSH, R-S-R}_1$	Сероводород (онлайн)
23:53	0.232 ± 0.058	4.17 ± 1.04	4.40 ± 1.10	0.49 ± 0.12
01:35	0.41 ± 0.10	8.56 ± 2.14	8.97 ± 2.24	1.25 ± 0.31
21:37	0.078 ± 0.020	2.14 ± 0.54	2.22 ± 0.56	0.28 ± 0.07
02:07	0.037 ± 0.009	1.38 ± 0.34	1.41 ± 0.35	0.16 ± 0.04
04:45	0.023 ± 0.006	0.75 ± 0.19	0.77 ± 0.19	0.07 ± 0.02
22:00	0.029 ± 0.007	0.92 ± 0.23	0.95 ± 0.24	0.15 ± 0.04
01:20	0.017 ± 0.004	0.72 ± 0.18	0.73 ± 0.18	0.15 ± 0.04
04:40	0.017 ± 0.004	0.75 ± 0.19	0.77 ± 0.19	0.097 ± 0.024
22:00	0.003 ± 0.001	0.35 ± 0.09	0.35 ± 0.09	0.056 ± 0.014
01:20	0.004 ± 0.001	0.12 ± 0.03	0.12 ± 0.03	0.002 ± 0.001
04:40	0.006 ± 0.002	0.23 ± 0.06	0.24 ± 0.06	0.067 ± 0.017
22:00	He обн.	0.027 ± 0.007	0.027 ± 0.007	0.020 ± 0.005
01:20	He обн.	0.013 ± 0.003	0.013 ± 0.003	0.011 ± 0.003

*Метилмеркаптан, пропилмеркаптан, бутилмеркаптан, *трет*-бутилмеркаптан, изобутилмеркаптан; **метилэтилсульфид, метилпропилсульфид, диэтилсульфид, диметилдисульфид, метилэтилдисульфид, этилизопропилсульфид, метилизопропилдисульфид, диэтилдисульфид, этилизопропилдисульфид, этилпропилдисульфид, изопропилпропилдисульфид, дипропилдисульфид, пропилбутилдисульфид.

разуют сульфиды и H_2S , а при более высоких температурах – алкены и сероводород [16]:



Сульфиды термически устойчивы при низких температурах. При повышенной температуре они образуют свободные радикалы, которые, присоединяя протон УВ, превращаются в меркаптаны, алкены, сероводород и элементарную серу. При температурах свыше 400°C сульфиды разлагаются с образованием H_2S и соответствующих алкенов:



Действие сильных окислителей приводит к образованию сульфоксидов и сульфонов.

Из изложенного следует, что результаты онлайн определения сероводорода отражают суммарное содержание сероводорода и серосодержащих соединений – меркаптанов, сульфидов и дисульфидов, а также продуктов их разложения, которые, в свою очередь, в конвертере газоанализатора также могут окисляться до диоксида серы.

Идентификацию летучих серосодержащих органических соединений в пробах атмосферного воздуха проводили методом ХМС. С целью улавливания возможно большего числа соединений из загрязненного воздуха для отбора проб использовали сорбционную трубку, заполненную послойно сорбентами различного типа. Результаты

анализа приведены в табл. 2. В пробах воздуха обнаружены меркаптаны, органические сульфиды, дисульфиды (рис. 2).

Сравнительный анализ полученных данных показывает, что в зависимости от способа регистрации аналитического сигнала содержание сероводорода в пробах воздуха, измеренных в одно и то же время, отличается (табл. 1 и 2). По всей видимости, фотометрическое определение сероводорода является селективным и адекватно отражает концентрацию токсиканта в воздухе. А идентифицированные в пробах воздуха методом ХМС меркаптаны и органические сульфиды участвуют в формировании аналитического сигнала при определении сероводорода с помощью газоанализатора. Это подтверждают данные табл. 2.

Найденное расхождение результатов между суммарным содержанием органических соединений и сероводорода может свидетельствовать о том, что процесс формирования аналитического сигнала в анализаторе имеет сложный механизм. Так, в случае однозначной аддитивности сигнала собственно сероводорода и серосодержащих органических соединений зафиксированные с помощью автоматического газоанализатора значения концентраций сероводорода были бы значительно больше. Вклады в результирующий аналитический сигнал сероводорода, меркаптанов, органических сульфидов и дисульфидов различны. Вероятно, в условиях анализа в режиме онлайн с образованием диоксида серы окисляются преимущественно меркаптаны. При этом также возмож-

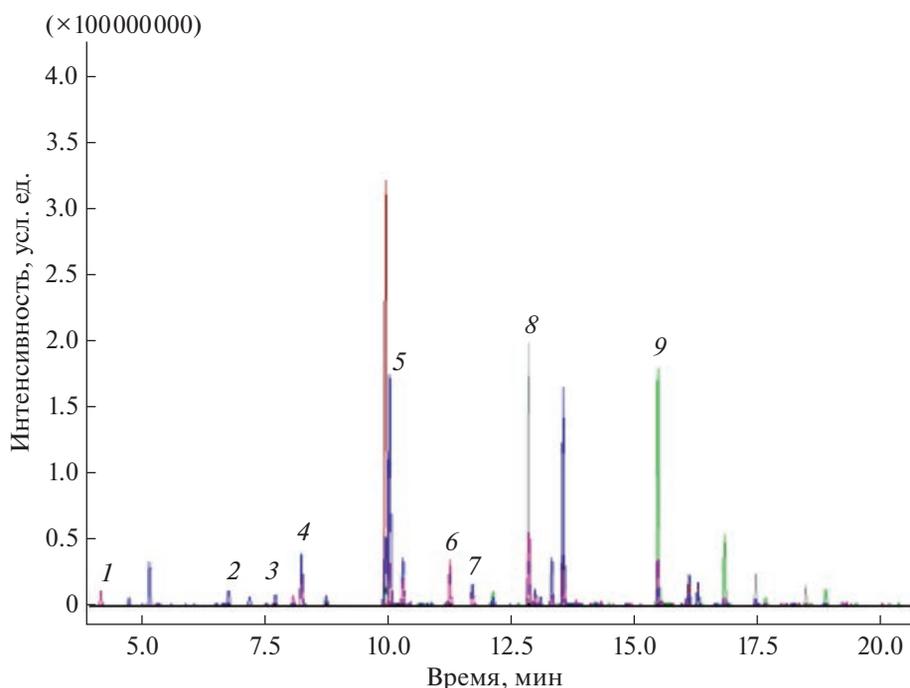


Рис. 2. Хроматограмма пробы воздуха, реконструированная по ионам, характеристичным для меркаптанов (тиолов) и сульфидов. 1 – метилмеркаптан (метантиол) (ионы 47, 48), 2 – *трет*-бутилмеркаптан (ионы 57, 75, 90), 3 – пропилмеркаптан (ионы 47, 76), 4 – метилэтилсульфид (ионы 61, 76), 5 – метилпропилсульфид (ионы 61, 90), 6 – диэтилсульфид (ионы 75, 90), 7 – бутилмеркаптан (ионы 61, 90), 8 – диметилдисульфид (ионы 61, 79, 94), 9 – метилэтилдисульфид (ионы 80, 108).

но одновременное протекание разнообразных реакций с образованием помимо диоксида серы и других веществ, которые не участвуют в формировании аналитического сигнала в условиях анализа. Известно также, что дисульфиды могут являться ингибиторами реакций окисления и тем самым замедлять образование диоксида серы из меркаптанов и других сераорганических соединений. Таким образом, с одной стороны, присутствие органических серосодержащих соединений, в частности меркаптанов, в воздухе завывает результаты измерений в режиме онлайн, наличие же дисульфидов может, в свою очередь, препятствовать образованию SO_2 . Формируется комплексный аналитический сигнал, приводящий к тому, что концентрация “сероводорода”, измеренная в автоматическом режиме, значительно отличается не только от результатов определения сероводорода фотометрическим методом в стационарных условиях, но и от суммы концентраций сераорганических соединений.

Таким образом, влияние меркаптанов и серосодержащих соединений на аналитический сигнал газоанализатора зависит от концентрации примесей, ускоряющих и/или ингибирующих процессы разложения и окисления токсикантов в пробе и т.д. Следует также учесть сложный

многокомпонентный состав источника загрязнения – газового конденсата, в котором могут присутствовать соединения, способные в условиях анализа поглощать УФ-излучение и затем флуоресцировать. Необходимо учитывать вклад в погрешность анализа стадии отбора проб для последующего анализа в стационарной лаборатории.

В условиях чрезвычайных ситуаций результаты ЭАК используются для принятия мер по ликвидации последствий аварии и экономических и экологических решений. В связи с этим получаемая аналитическая информация должна быть не только достоверной, т.е. адекватно отражать состав и содержание загрязнений в исследуемом объекте, но и своевременной. С этой целью оптимально применение автоматизированных систем контроля. Наблюдаемое в некоторых случаях расхождение результатов онлайн анализа с данными, полученными в стационарных условиях альтернативными методами контроля, не снижает актуальность использования систем автоматизированного контроля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К.* Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
2. *Смирнова Т.С., Кузнецова О.В.* Влияние нефтегазовой промышленности на состояние окружающей среды и здоровье человека // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2014. № 9. С. 39.
3. *Башкин В.Н., Галиулин Р.В., Галиулина Р.А.* Аварийные разливы нефти и газового конденсата вследствие несанкционированных врезок в трубопроводы: проблемы и пути их решения // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2010. № 10. С. 3.
4. *Цаликов Р.Х., Акимов В.А., Козлов К.А.* Оценка природной, техногенной и экологической безопасности России. М.: ФГУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2009. 464 с.
5. *Другов Ю.С., Родин А.А.* Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Практическое руководство. СПб: Теза, 1999. 622 с.
6. *Fabiano B., Curro F.* From a survey on accidents in the downstream oil industry to the development of a detailed near-miss reporting system // Process Saf. Environ. Prot. 2012. V. 90. P. 357.
7. *Крылов В.А., Мосягин П.В., Михарев Д.А., Еремин С.А., Крылов А.В.* Методы определения органических веществ в воздухе // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 6. С. 587.
8. *Tangerman A.* Determination of volatile sulphur compounds in air at the parts per trillion level by Tenax trapping and gas chromatography // J. Chromatogr. 1986. V. 366. P. 205.
9. *Woolfenden E.* Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 1: Sorbent-based air monitoring options // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 2674.
10. *Woolfenden E.* Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 2. Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring methods // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 2685.
11. РД 52.04.795-2014 Массовая концентрация сероводорода в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом по реакции образования метиленовой синей: разработан Федеральным государственным бюджетным учреждением «Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова» (ФГБУ «ГГО»). Введен в действие 01.07.2015 Приказом Росгидромета от 04.09.2014 № 493: взамен РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы».
12. *Горячева М.Ю.* Проблема точности газоанализаторов при оценке концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2018. Т. 2. № 4 (14). С. 653.
13. РД 52.04.186-89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы. Государственный комитет СССР по гидрометеорологии. Министерство здравоохранения СССР. 01.07.1991.
14. *Luke W.T.* Evaluation of a commercial pulsed fluorescence detector for the measurement of low-level SO₂ concentrations during gas-phase sulfur intercomparison experiment // J. Geophys. Res. 1997. V. 102. P. 16255.
15. *Okabe H., Splitstone P.L., Ball J.J.* Ambient and source SO₂ detector based on a fluorescence method // J. Air Pollut. Control Assoc. 1973. V. 23. P. 514.
16. *Акопян А.В.* Окислительное обессеривание углеводородного сырья пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов. Дис. ... канд. хим. наук. Москва: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 2015. 228 с.