

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ГПС МЧС РОССИИ

На правах рукописи

Красильников Александр Владимирович

**МЕТОДИКА ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА ГОРЮЧИХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ
ИССЛЕДОВАНИИ АВАРИЙНЫХ ПОЖАРООПАСНЫХ СИТУАЦИЙ НА
ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА**

**05.26.03 – пожарная и промышленная безопасность
(нефтегазовая отрасль)**

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Бельшина Юлия Николаевна

Санкт-Петербург 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1 СОВРЕМЕННЫЕ ЭКСПЕРТНЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРЮЧИХ ЖИДКОСТЕЙ, ОБРАЩАЮЩИХСЯ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА	11
1.1 Пожарная опасность объектов нефтегазового комплекса, связанных с горючими жидкостями.....	11
1.2 Общая аналитическая схема исследования горючих жидкостей, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса	26
1.3 Методы, используемые в экспертных методиках анализа качественного и количественного состава горючих жидкостей.	36
1.4 Проблемы выбора пробоподготовки для исследования горючих жидкостей в пожарно-технической экспертизе.....	49
Выводы по главе 1	54
Глава 2 РАЗРАБОТКА СПОСОБА ЦИРКУЛЯЦИОННОГО ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА В СОЧЕТАНИИ С ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИЕЙ И ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ	56
2.1 Разработка способа циркуляционного парофазного анализа.....	56
2.2 Парофазный анализ в сочетании с инфракрасной спектроскопией	63
2.3 Парофазный анализ в сочетании с газожидкостной хроматографией	73
Выводы по главе 2.....	96
ГЛАВА 3 ПОСТРОЕНИЕ РЕГРЕССИОННОЙ МОДЕЛИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПАРОВОЙ ФАЗЫ ГОРЮЧИХ ЖИДКОСТЕЙ И РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОСТАДИЙНОГО ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА	98
3.1 Определение эмпирических коэффициентов перераспределения методом ПФА в сочетании с ИК-С	98

3.2	Определение эмпирических коэффициентов перераспределения методом ПФА в сочетании с ГЖХ	110
3.3	Регрессионная модель изменения состава паровой фазы горючих жидкостей обращающихся на объектах нефтегазового комплекса	117
3.4	Определение поправочных коэффициентов при расчёте среднеповерхностной интенсивности теплового излучения пожаров проливов .	118
3.5	Разработка методики постадийного парофазного анализа горючих жидкостей при исследовании аварийных пожароопасных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса.....	135
	Выводы по главе 3	139
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	141
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	142
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В настоящее время по мощности и объему переработки нефти Россия занимает третье место после Соединённых Штатов Америки и Китая [1]. Опираясь на данные статистики [2] Министерства энергетики Российской Федерации добыча сырой нефти (с учётом газового конденсата) за период с января 2013 года по январь 2017 года составила 2177675 тысяч тонн сырья. По данным публикации [3] наибольшую энергоёмкость нефтяной промышленности составляют добыча нефти 43 %, транспорт нефти 40 %.

Сегодня, по сведениям государственного реестра Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору (Ростехнадзор) в России за период с 2014 по 2018 год произошло 329 аварий на объектах нефтегазового комплекса, повлекшие за собой целый ряд экологических, экономических, социальных проблем, которые могут быть деактуализированы путём принятия верных управленческих решений. Среди таких решений фигурируют как применение нормативных мер, так и технических, которые в единстве приводят к локализации и ликвидации аварий и пожаров и как следствие, к решению возникающих проблем.

Технические решения заключаются в разработке методов и методик исследования различных веществ, обращающихся в нефтегазовом комплексе. Такими веществами могут выступать горючие жидкости (ГЖ) и легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ), наличие которых может способствовать образованию горючей среды внутри или вовне технологического оборудования, что в свою очередь может привести к аварийным пожароопасным ситуациям, при реализации которых возникает опасность для людей.

В таком случае, исследование аварийных и пожароопасных ситуаций заключается в решении задач обнаружения, диагностики и идентификации ГЖ и ЛВЖ. На сегодняшний день разработаны и совершенствуются методики анализа жидкостей на основе обработки аналитической информации о конденсированной фазе. В то же время, исходя из физических и химических особенностей жидкостей

необходимо учитывать, что процессы вспышки, воспламенения и горения, связаны с составом паровой фазы жидкости. Процесс сбора аналитической информации паровой фазы жидкости, различными физико-химическими методами носит название парофазного анализа (ПФА).

Важно отметить, что диагностики и идентификации горючих жидкостей предшествует стадия проведения пробоподготовки. Значительным фактором в этом случае является возможность сохранности всего комплекса компонентов, для того, чтобы не нарушить нативности состава, и избежать искажения выводов по результатам исследования. В этом случае необходимо подготавливать пробу постадийно, постепенно изменяя условия проведения. Решение задачи пробоподготовки горючих жидкостей возможно с применением постадийной, термической газовой экстракции. Суть проведения содержится в постепенном нагреве аналита до температур выделения всего комплекса компонентов.

Диагностика и идентификация проводятся по результатам спектральных и хроматографических методов анализа. В настоящее время наибольшее распространение получили методы: спектроскопия ультрафиолетовой/видимой области спектра, в инфракрасной области спектра, а также газожидкостная хроматография. Сочетание данных методов носит взаимодополняющий характер, что увеличивает достоверность полученных результатов.

Важно отметить, что при реализации сценариев разлива горючих жидкостей вследствие сливноналивных операций, разгерметизации оборудования образуются газопаровоздушные смеси, составы которых подвержены изменениям, в частности дифференцированному испарению. При построении полей опасных факторов пожара для процессов пожара-вспышки, испарения жидкости из пролива, образования газопаровоздушного облака, сгорания газопаровоздушного облака не учитывается такое физическое явление как дифференцированное испарение, оценка которого может быть проведена методом циркуляционного парофазного анализа.

В настоящее время отсутствует единство аппаратного оформления для проведения парофазного анализа качественного и компонентного состава

горючих жидкостей, с предварительной поэтапной пробоподготовкой, отсутствуют математические модели процессов изменения состава паровой фазы горючих жидкостей в зависимости от условий парофазного анализа, также отсутствуют установленные логические последовательности операций и правил при выполнении измерений методом ПФА в области исследования аварийных пожароопасных ситуаций.

Современное методическое обеспечение расчётов теплофизических параметров для многокомпонентных горючих жидкостей, предусматривает выявление наиболее опасного компонента, но не учитывает возможность его качественного изменения, ввиду различных физических процессов.

Все это делает необходимым разработку методики парофазного анализа горючих жидкостей при исследовании аварийных пожароопасных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса.

Степень разработанности темы исследования. Термин парофазный анализ был введён в русскоязычную научную литературу в начале 1980-х годов. В англоязычной литературе данный метод получил название «headspace analysis». На сегодняшний день метод парофазного анализа получил широкое распространение в пожарной и промышленной безопасности. Теоретические основы и метрологические характеристики были описаны отечественными и зарубежными учеными такими как: Витенберг А.Г., Иоффе Б.В., Борисов В.Н., Другов Ю.С., Родин А.А., Колб Бруно, Сноу Н.Х., Слак Г.Ц. Применение метода в области установления причин пожаров посвящены публикации Стауффера Э., Долана Д. А., Ньюман Н. Реализация данного метода для целей пожарно-технической экспертизы описана в работах Галишева М.А., Чешко И.Д.

Общая научная задача – обоснование совокупности конкретно описанных операций проведения парофазного анализа горючих жидкостей циркуляционным способом, в сочетании с инфракрасной спектроскопией и газожидкостной хроматографией.

Цель исследования – разработка методики парофазного анализа горючих жидкостей при исследовании аварийных пожароопасных ситуаций на объектах

нефтегазового комплекса.

Задачи исследования:

1. Разработать способ циркуляционного парофазного анализа в сочетании с инфракрасной спектроскопией и газожидкостной хроматографией.
2. Изучить закономерности перераспределения функциональных группировок, индивидуальных углеводородов горючих жидкостей и построить регрессионную модель изменения состава паровой фазы горючих жидкостей в зависимости от условий парофазного анализа.
3. Разработать методику постадийного парофазного анализа горючих жидкостей, предназначенную для исследования аварийных пожароопасных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса.

Объект исследования – парофазный анализ горючих жидкостей, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса.

Предмет исследования – закономерности перераспределения компонентов горючих жидкостей, между жидкой и паровой фазами.

Научная новизна результатов заключена:

1. Разработан способ циркуляционного парофазного анализа, позволяющий проводить газовую, термическую пробоподготовку образца, без потери легкокипящих компонентов и высвобождением тяжелокипящих углеводородов, без изменения нативности состава, с последующим исследованием сочетанием методов инфракрасной спектроскопии и газожидкостной хроматографии.
2. Установлены закономерности перераспределения функциональных группировок, индивидуальных углеводородов, характеризующие проявление и развитие дифференцированного испарения горючих жидкостей, как природного явления пожароопасного характера, и построена регрессионная модель изменения состава паровой фазы горючих жидкостей в зависимости от условий парофазного анализа, отображающая перераспределение компонентов газопаровоздушных смесей.
3. Впервые предложена методика постадийного парофазного анализа

горючих жидкостей, предназначенная для исследования аварийных пожароопасных ситуаций, в которой учитывается перераспределение наиболее опасного компонента в смесях углеводородов и их производных при расчёте среднеповерхностной интенсивности теплового излучения пламени.

Теоретическая и практическая значимость результатов состоит в том, что:

– Разработанный способ циркуляционного парофазного анализа позволяет транспортировать паровую фазу горючей жидкости по замкнутому объёму, с одновременным нагревом для инициирования выхода тяжёлокипящих компонентов, без потери лёгких углеводородов, что увеличивает полноту и объективность пожарно–технических исследований;

– Установленные закономерности перераспределения функциональных группировок и индивидуальных углеводородов многокомпонентных смесей, позволяют оценить дифференцирование испарение в условиях нагрева как процесс реализации аварийной пожароопасной ситуации;

– Предложены поправочные коэффициенты для расчета среднеповерхностной интенсивности излучения пламени при реализации пролива горючих жидкостей, что увеличивает полноту и объективность пожарно–технических исследований;

– Результаты методики постадийного парофазного анализа горючих жидкостей внедрены в практическую деятельность исследовательского центра экспертизы пожаров научно-исследовательского института перспективных исследований и инновационных технологий в области безопасности жизнедеятельности Санкт-Петербургского университета государственной противопожарной службы МЧС России при разработке методики анализа традиционных инициаторов горения; в практическую деятельность ФГБУ СЭУ ФПС ИПЛ по г. Санкт-Петербургу при расследовании дел о пожарах, связанных с применением легковоспламеняющихся и горючих жидкостей.

Методы исследования – современные физико-химические методы разделения веществ (газожидкостная хроматография) и определения

(инфракрасная спектроскопия) веществ, методы математической статистики и обработки данных, регрессионный анализ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ циркуляционного парофазного анализа в сочетании с инфракрасной спектроскопией и газожидкостной хроматографией.
2. Закономерности перераспределения функциональных группировок, индивидуальных углеводородов горючих жидкостей и регрессионная модель изменения состава паровой фазы горючих жидкостей в зависимости от условий парофазного анализа.
3. Методика постадийного парофазного анализа горючих жидкостей при исследовании аварийных пожароопасных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса.

Достоверность и обоснованность основных положений диссертационного исследования обеспечены использованием научных методов исследования, вовлечением в процесс исследования значительного объёма экспериментальных данных, использованием современных методов математического моделирования, использованием компьютерных методов обработки выборок данных, апробацией научных результатов на конференциях всероссийского и международного уровня.

Апробация результатов исследования. Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях:

1. VII Всероссийская научно-практическая конференция «Пожарная безопасность: проблемы и перспективы». Воронеж. Воронежский институт ГПС МЧС России. 29-30 сентября 2016 г.;
2. XII международная научно-практическая конференция «Комплексная безопасность и физическая защита». Санкт-Петербург. Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России. 5-7 октября 2016 г.;
3. X международная научно-практическая конференция молодых ученых курсантов (студентов), слушателей магистратуры и адъюнктов (аспирантов). Санкт-Петербург. Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России. 7-8 апреля 2016 г.;

4. VIII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием. Воронеж. Воронежский институт ГПС МЧС России. 15-16 декабря 2016 г.;

5. XI Международная научно-практическая конференция молодых ученых курсантов (студентов), слушателей магистратуры и адъюнктов (аспирантов) «Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы». Минск. Университет гражданской защиты министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь. 18-19 мая 2017 г.;

В том числе выступления по результатам диссертационной работы были отмечены дипломами за лучший доклад в рамках следующих конференций:

6. Школа молодых ученых и специалистов МЧС России. Иваново. Ивановский институт ГПС МЧС России. 17-19 мая 2017 г.;

7. Школа молодых ученых и специалистов МЧС России. Москва. Академия ГПС МЧС России. 8-11 июня 2018 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, из них 5 в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК Минобрнауки РФ, 7 в других изданиях.

Глава 1 СОВРЕМЕННЫЕ ЭКСПЕРТНЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРЮЧИХ ЖИДКОСТЕЙ, ОБРАЩАЮЩИХСЯ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА

1.1 Пожарная опасность объектов нефтегазового комплекса, связанных с горючими жидкостями

На сегодняшний день в Российской Федерации наблюдается положительная динамика снижения числа пожаров. Так, исходя из статистических данных МЧС [4] России в 2017 году на территории Российской Федерации произошло 133077 пожаров, что на 6626 пожаров меньше чем в 2016 году и на 13132 пожара, чем в 2015 году.

Тем не менее, проблема с пожарами остается актуальной, так как по-прежнему количество погибших людей составляет тысячи, и суммарный материальный ущерб ежегодно составляет десятки миллионов рублей. Проблема пожаров имеет глобальный характер, так согласно мировой пожарной статистике в период с 2012 по 2016 год среднее число пожаров в год в России составило 150339, во Франции 289209, в Великобритании 214131, в США 1320100 пожаров [5]. При этом на пожарах в России в среднем за указанный период погибло 10109 человек, во Франции 317 человек, в Великобритании 344 человека, в США 3135 человек [5].

По данным государственного доклада «О состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в 2017 году» количество чрезвычайных ситуаций (ЧС) составило 257 единиц, из которых 176 единиц приходится на техногенные ЧС, 42 единицы природные, 38 на биолого-социальные и 1 крупный террористический акт.

Известно, что аварии и пожары могут происходить на различных объектах, в том числе и нефтегазового комплекса. В нормативно-правовых актах не определено понятие «объект нефтегазового комплекса», однако отметим, что на

таких объектах, обращаются вещества, способные по своим физико-химическим качествам к самостоятельному горению, вследствие воздействия на них источника зажигания достаточной мощности. На основании федерального закона № 116–ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» если на объекте получают, используются, перерабатываются, образуются, хранятся, транспортируются, уничтожаются горючие вещества, то данный объект относится к опасному производственному. Опираясь на перечень типовых опасных производственных объектов, который определён Федеральной службой по экологическому, технологическому и атомному надзору можно сделать вывод, что объектами нефтегазового комплекса являются: опасные производственные объекты нефтегазодобывающего комплекса, опасные производственные объекты магистрального трубопроводного транспорта, опасные производственные объекты нефтепродуктообеспечения.

Специального учёта количества опасных производственных объектов из числа объектов нефтегазового комплекса не ведётся. Несмотря на это Ростехнадзором за 2017 год на территории Российской Федерации было зарегистрировано 82 аварии на опасных производственных объектах нефтегазового комплекса [6].

В нормативно-технической литературе под термином авария подразумевается разрушение сооружений и (или) технических устройств, применяемых на опасном производственном объекте, неконтролируемый пожар и (или) взрыв, и (или) выброс опасных веществ [7]. В источнике [8] авария – это разрушение сооружений и (или) технических устройств, применяемых на опасном производственном объекте, неконтролируемые взрыв и (или) выброс опасных веществ. В целом трактовка понятий различается лишь в наличие слова «пожар» в источнике [7]. Понятие пожара закреплено в 69-ФЗ «О пожарной безопасности», так пожар – это неконтролируемое горение, причиняющее материальный ущерб, вред жизни и здоровью граждан, интересам общества и государства [9].

Необходимо отметить тот факт, что в нормативно-правовой литературе отсутствует понятие аварийной пожароопасной обстановки (ситуации). В

государственном стандарте [7] под термином пожароопасная ситуация понимается ситуация, характеризующаяся вероятностью возникновения пожара с возможностью дальнейшего его развития. В своде правил [10] термин аварийная ситуация определяется как ситуация, характеризующаяся вероятностью возникновения аварии с возможностью дальнейшего её развития. Таким образом, авторы считают целесообразным раскрыть сущность понятия «аварийной пожароопасной ситуации». На наш взгляд наиболее рациональным, полным и правильным понятием является следующее: аварийная пожароопасная ситуация (АПС) – это ситуация, сложившаяся в результате природного и/или антропогенного влияния, характеризующаяся вероятностью возникновения пожара или аварии, с дальнейшим их развитием». Естественно, что не все основные понятия могут быть строго определены, так как определить понятие – это значит свести его к другим, более известным [11].

В федеральном законе [9], закреплено, что обеспечение пожарной безопасности является одной из важнейшей функций государства. Современный подход реализации данной функции получил название «риск-ориентированный». При этом пожарная безопасность объекта защиты считается обеспеченной, если в полном объеме выполнены требования пожарной безопасности и пожарный риск не превышает допустимых значений; в полном объеме выполнены требования пожарной безопасности и нормативными документами по пожарной безопасности [12]. Оценку обеспечения ПБ производственных объектов осуществляют с помощью критериев: индивидуального пожарного риска, социального пожарного риска, регламентированных параметров пожарной опасности технологических процессов [7]. В широком смысле риск – это вероятность наступления неблагоприятного воздействия события или комплекса событий. Объектом воздействия таких событий являются люди, животные и материальные ценности. В свою очередь пожарный риск – мера возможности реализации пожарной опасности объекта защиты и ее последствий для людей и материальных ценностей [12]. Порядок расчёта по оценке пожарного риска установлен Постановлением Правительства РФ № 272 [13]. Данный нормативно-правовой акт

регламентирует применение Методики определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах, утверждённой приказом МЧС России № 404 [14].

Определение расчетных величин пожарного риска на объекте представляет собой множество последовательно упорядоченных действий, из которых выделим следующие: анализ пожарной опасности объекта и определение частоты реализации пожароопасных ситуаций.

Анализ опасности объектов нефтегазового комплекса, на которых обращаются горючие жидкости, заключается в выявлении нежелательных событий, влекущих за собой реализацию опасности, анализ механизма возникновения таких событий и масштаба их величины, способного оказать поражающее действие.

Анализ пожарной опасности производственных объектов заключается в; анализе пожарной опасности технологической среды и параметров технологических процессов, определение перечня пожароопасных аварийных ситуаций и параметров для каждого технологического процесса, определение перечня причин, возникновение которых позволяет характеризовать ситуацию как пожароопасную для каждого технологического процесса, построение сценариев возникновения и развития пожаров, повлекших за собой гибель людей [7].

Пожарная опасность веществ и материалов оценивается (характеризуется) перечнем показателей, который определён 123-ФЗ. Для веществ, находящихся в жидком агрегатном состоянии определено 28 показателей пожарной опасности. Важным классификационным показателем, является температура вспышки.

В государственном стандарте [15] указано, что температура вспышки – наименьшая температура конденсированного вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания; устойчивое горение при этом не возникает. В статье [16] предлагается определить понятие «температура вспышки» через призму трёхуровневой системы: (на первом указывается, что это наименьшая/минимальная температура жидкости, при которой образуется пары,

вспыхивающие при воздействии источника зажигания; на втором дополнительно подчеркивается, что эта температура определяется в специальных условиях; на третьем указывается её отличие от температуры воспламенения).

В цикле работ [17-18] по обзору методов прогнозирования температуры вспышки были рассмотрены способы расчета через ДНП [17], температуру кипения [17], дескрипторы (различные параметры молекулы), которые условно делятся на физико-химические, индикаторные, топологические, квантово-химические [18].

В Приказе МЧС [14] определены наиболее вероятные события, которые могут являться причинами пожароопасных ситуаций: выход параметров технологических процессов за критические значения, разгерметизация технологического оборудования, вызванная механическим, температурным, агрессивными химическими воздействиями, механическое повреждение оборудования в результате ошибок работника, падения предметов, некачественного проведения ремонтных и регламентных работ и т.п. Рассмотрим описание причин возникновения и развития пожароопасных ситуаций, мест их возникновения и факторов пожара, представляющих опасность для жизни и здоровья людей в местах их пребывания на примерах указанных ниже.

Выход параметров технологических процессов за критические значения

29.03.2017 при проведении работ по капитальному ремонту скважины № 619 кустовой площадки № 59 новогоднего месторождения АО «Газпромнефть-ННГ» (Рисунок 1) после установки элеватора началось газонефтеводопроявление с последующим выбросом опасных веществ. При попытке запуска двигателя внутреннего сгорания подъемного агрегата произошло воспламенение газовой смеси из-за образовавшейся искры. При этом погиб оператор подъемного агрегата, также травмирован машинист подъемника. Ущерб составил 1884163 рублей.



Рисунок 1 – Последствия воспламенения газовой смеси

Разгерметизация технологического оборудования

20.01.2017 в филиале ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим» на установке висбрекинга, находившейся на нормальном технологическом режиме, произошло разрушение прямолинейного участка трубопровода от колонны к насосу с выбросом гудрона и последующим возгоранием (Рисунок 2). Разрушение участка трубопровода вследствие утонения его стенки в результате коррозионного износа и несоответствия материального исполнения трубопровода проекту (Рисунок 3). Экономический ущерб составил 220 млн. рублей.



Рисунок 2 – Общий вид системы трубопроводов



Рисунок 3 – Разрушение участка трубопровода вследствие утонения, с последующим возгоранием

29.01.2017 в том же филиале на установке висбрекинга топливного производство повторяется событие разрушения трубопровода с дальнейшими выбросом нефтепродуктов и возгоранием, вследствие утонения его стенки из-за коррозионного износа (Рисунок 4). Экономический ущерб составил 152 млн. рублей.



Рисунок 4 – Общий вид системы трубопроводов

30.03.2017 на Отрадненском газоперерабатывающем заводе на технологической площадке деэтанализации при запуске остановившегося технологического оборудования после кратковременной посадки напряжения и выполнения операций по восстановлению технологического процесса из емкости теплоносителя (керосин) произошел выброс паров керосина с последующим самовоспламенением и пожаром (Рисунок 5). Разгерметизация емкости с теплоносителем (керосин) произошла в результате сквозной коррозии основного металла в околошовной зоне основания штуцера (фланца) люка-лаза корпуса емкости. Самовоспламенение паров керосиновой фракции при попадании паров на нагретую поверхность емкости в районе верхнего люка-лаза. Экономический ущерб составил 66000 рублей.



Рисунок 5 – Реализация события разгерметизации емкости с теплоносителем (керосин)

02.11.2017 в «Нижекамскнефтехим» при проведении испытания колонны на герметичность после проведения капитального ремонта произошел взрыв внутри колонны с разрушением ее корпуса и смещением верхней части корпуса колонны относительно места ее установки (Рисунок 6). Экономический ущерб от аварии 113908700 рублей. Взрыв произошел в результате образования взрывоопасной смеси паров углеводородов с кислородом воздуха, попавших в колонну из оборудования технологически с ней связанного и не отсеченного заглушками.



Рисунок 6 – Последствия взрыва при проведении испытания колонны на герметичность

06.07.2017 на Новокуйбышевском нефтеперерабатывающем заводе произошёл пожар из-за разгерметизации фланцевого соединения запорной арматуры с ручным приводом технологического трубопровода из печи в колонну с выбросом отбензиненной нефти и последующим возгоранием (Рисунок 7). Экономический ущерб составил 191000 рублей.



Рисунок 7 – Реализация события разгерметизации линии трубопровода с нефтью

Механическое повреждение оборудования в результате ошибок работника, падения предметов, некачественного проведения ремонтных и регламентных работ и т.п.

11.01.2017 произошел пожар в насосной вакуумного блока установки первичной переработки нефти (Рисунок 8).



Рисунок 8 – Последствия пожара в насосной вакуумного блока установки первичной переработки нефти

При выполнении подготовительных работ на насосе вакуумного газойля к проведению на нем газоопасной работы произошел выброс промывочной жидкости (дизельное топливо) с последующим возгоранием от горячей поверхности обвязки насоса, перекачивающего нефтепродукт с температурой 350°C. Одной из причин аварий послужила неудовлетворительная организация и проведение работ по подготовке насоса к выполнению газоопасных работ, предусмотренных нарядом-допуском на выполнение газоопасных работ.

26.03.2017 на платформе стационарной морской произошёл выброс опасных веществ (нефтепродуктов) через смазочный порт (тавотницы) вследствие снятия крышки без фиксации корпуса и недостаточного места работ (Рисунок 9).



Рисунок 9 – Реализация сценария утечки газов зоне устьевого оборудования

05.05.2017 в «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез» на площадке установки атмосферно-вакуумной трубчатki при пуске установки в эксплуатацию после ремонта с предохранительных клапанов блока вакуумной колонны произошел выброс нефтепродукта с последующим возгоранием в районе вакуумной колонны (Рисунок 10).



Рисунок 10 – Последствия пожара на площадке установки атмосферно-вакуумной трубчатki

Срабатывание предохранительных клапанов на вакуумной колонне произошло в результате образования избыточного давления в колонне вследствие попадания в нее «легких» нефтепродуктов с дальнейшим их вскипанием.

20.09.2017 на Площадке нефтебазы по хранению и перевалке нефти и

нефтепродуктов (Рисунок 11) при откачке переносным насосом «мертвого остатка» бензина из резервуара в бензовоз произошло воспламенение паров нефтепродуктов с последующим пожаром. Технической причиной аварии послужило образование взрывоопасной смеси паров нефтепродукта с воздухом при вскрытии люка-лаза резервуара, с последующим взрывом и пожаром при включении переносного насоса не во взрывобезопасном исполнении. Отсутствовали сигнализаторы довзрывных концентраций, средства автоматического контроля и обнаружения утечек в обваловании резервуарного парка. Экономический ущерб составил 56700 рублей. Пострадали трое работников нефтебазы, из них двое – смертельно.



Рисунок 11 – Последствия пожара на нефтебазе (респ. Ингушетия)

05.10.2017 в «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» при выполнении подрядной организацией монтажных и сварочных работ на резервуаре, предназначенном для хранения бензина, с целью оснащения резервуара системой пенотушения произошел его взрыв с последующим возгоранием (Рисунок 12).



Рисунок 12 – Пожар на НПЗ (Нижегородская обл.)

Смертельно травмированы четверо работников подрядной организации. Экономический ущерб составил 2 млн. 500 тыс. рублей. Причиной взрыва и разрушения резервуара явилось воспламенение газовой среды, образовавшейся внутри резервуара, камеры пенотушения и сухотруба при проведении огневых работ.

12.02.2014 на территории Рязанской нефтеперерабатывающей компании» произошел пожар (Рисунок 13).



Рисунок 13 – Последствия пожара на рязанском НПЗ

Въезд вагонов-цистерн на территорию предприятия с разрушением въездных ворот и столкновением с эстакадой цеха, привели к разгерметизации вагонов-цистерн и технологических трубопроводов с последующим возгоранием

истекающих горючих веществ. Экономический ущерб составил 957 млн. рублей.

06.03.2014 в «Омский каучук», в цехе производства фенола и ацетона, при производстве ремонтно-восстановительных работ по укреплению несущих конструкций этажерки произошел пожар в районе колонны на нулевой отметке с последующим взрывом (Рисунок 14).



Рисунок 14 – Последствия пожара на ОАО "Омский каучук"

Разгерметизация трубопровода питания колонны в результате внешнего механического воздействия с последующим возгоранием истекающего под давлением продукта (изопропилбензола) и развитием пожара у основания колонны. Причиной возгорания истекающего под давлением изопропилбензола и развитием пожара у основания колонны явилась искра, попавшая в зону разгерметизации в результате проведения на вышенаходящейся площадке этажерки огневых работ. Причиной взрыва колонны явился ее нагрев и рост температуры реакционной массы окисления, находившейся в колонне, до температуры начала экзотермического разложения продуктов в результате пожара у основания колонны. Травмировано 11 человек. Экономический ущерб составил 206000 тыс. рублей.

15.06.2014 Одно из самых крупных происшествий произошло в ОАО «Ачинский НПЗ Восточная нефтяная компания» (Рисунок 15).

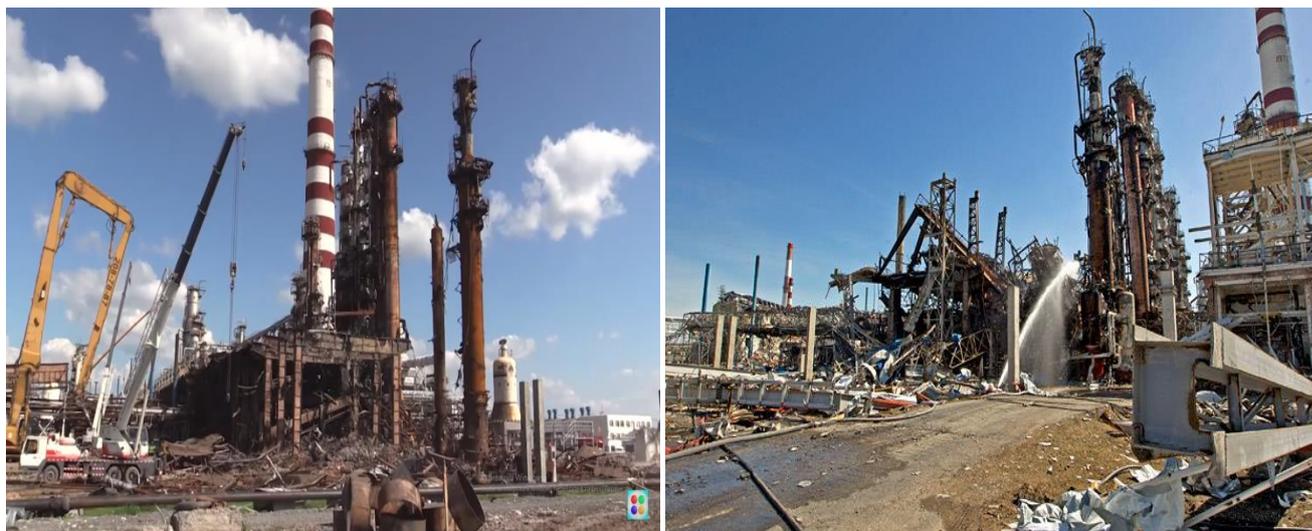


Рисунок 15 – Последствия пожара на Ачинском НПЗ

В верхней части колонны деэтанализации произошла разгерметизация горизонтальных участков шлемового трубопровода колонны с выбросом смеси углеводородов, загазованностью территории с последующим взрывом парогазовой смеси и пожаром. Травмы различной степени тяжести получили 32 человека, из них 8 – смертельные. Общий ущерб составил 6200 млн. рублей. Разгерметизация горизонтальных участков шлемового трубопровода вызвана низкотемпературной сероводородной коррозией в присутствии хлористого водорода.

На основании рассмотренных примеров пожаров и аварий было выявлено, что пожарная опасность объектов нефтегазового комплекса, на которых обращаются ГЖ и ЛВЖ характеризуется их физико-химическими свойствами, большим объёмом горючей нагрузки, наличием источников зажигания различной природы.

1.2 Общая аналитическая схема исследования горючих жидкостей, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса

Исследование в широком смысле является сложным алгоритмом логически выстроенных действий, которые, зачастую, выполняются в строго определенной

последовательности. Лицо, проводящее исследование того или иного объекта в процессе своей деятельности руководствуется эмпирико-рационалистическим подходом, который заключается в применении собственного опыта и разума как основных методов познания, а также физико-химическими методами, для качественного и количественного изучения объекта. Если качественное изучение позволяют классифицировать вещества по различным характеристичным (то есть уникальным) признакам, то, количественное изучение позволит ответить на вопрос «сколько» данного вещества содержалось при его изучении. В источнике [20] отмечается, что аналитическое исследование предназначено для ответа на основные вопросы о материальном образце: что, где, сколько, какого устройства, структуры и формы?

Говоря об исследовании горючих жидкостей лицами, их проводящим необходимо применять апробированные методы и методики, при помощи которых можно получить правильные результаты, о которых речь пойдет в главе 1.2.

При промышленной атмосферной и вакуумной ректификации нефти получают нефтяные фракции, имеющие разные пределы выкипания. Эти фракции не являются еще товарными нефтепродуктами, которые, в свою очередь, производят обычно смешением многих фракций (прямогонные фракции, фракции вторичных химических процессов: бензины крекинга, коксования, алкилаты, изомеризаты, риформаты и др.). Так, фракции выкипают в пределах: бензиновые 35-180°C, керосиновые 120-315°C, дизельные 180-350°C, мазут выше 320-360°C, легкие масляные фракции 350-420°C, тяжелые масляные фракции 420-490°C, фракции остаточных масел выше 490°C, гудрон выше 500-550°C [21].

Под горючей жидкостью понимается – жидкость, способная самостоятельно гореть после удаления источника зажигания и имеющая температуру вспышки выше 61°C, а легковоспламеняющаяся – жидкость, способная самостоятельно гореть после удаления источника зажигания и имеющая температуру вспышки не выше 61°C. Таким образом критерием для дифференциации жидкостей выступает их температура вспышки. Температура вспышки – самая низкая (в условиях

специальных испытаний) температура горючего вещества, при которой над его поверхностью образуются пары и газы, способные вспыхивать от источника зажигания, но скорость их образования еще недостаточна для последующего горения. Отличие ЛВЖ от ГЖ закреплено в ГОСТе [15], а в статье 12 пункте 4 123–ФЗ прописано: из горючих жидкостей выделяют группы легковоспламеняющихся и особо опасных легковоспламеняющихся жидкостей, воспламенение паров которых происходит при низких температурах, определенных нормативными документами по пожарной безопасности. Принимая во внимание юридическую силу нормативных документов, получается, что такая жидкость как бензин по своим физико-химическим особенностям относится к ЛВЖ, но так как по закону ЛВЖ это группа, выделенная из ГЖ, то бензин (равно как и все остальные ЛВЖ) справедливо называть как ГЖ, так и ЛВЖ. Говоря языком системного анализа легковоспламеняющиеся жидкости – это система, а горючие жидкости являются суперсистемой.

Говоря о схеме исследования установим, что она должна содержать в себе этапы, выполнение которых позволит исследователю получить правильные, точные, воспроизводимые результаты. Рассмотрим различные схемы, предложенные зарубежными и отечественными авторами, представленных на Рисунках 16-20.

Принципиально важной схемой процесса анализа является схема, предложенная М. Отто в работе [21], изображенная на Рисунке 16.

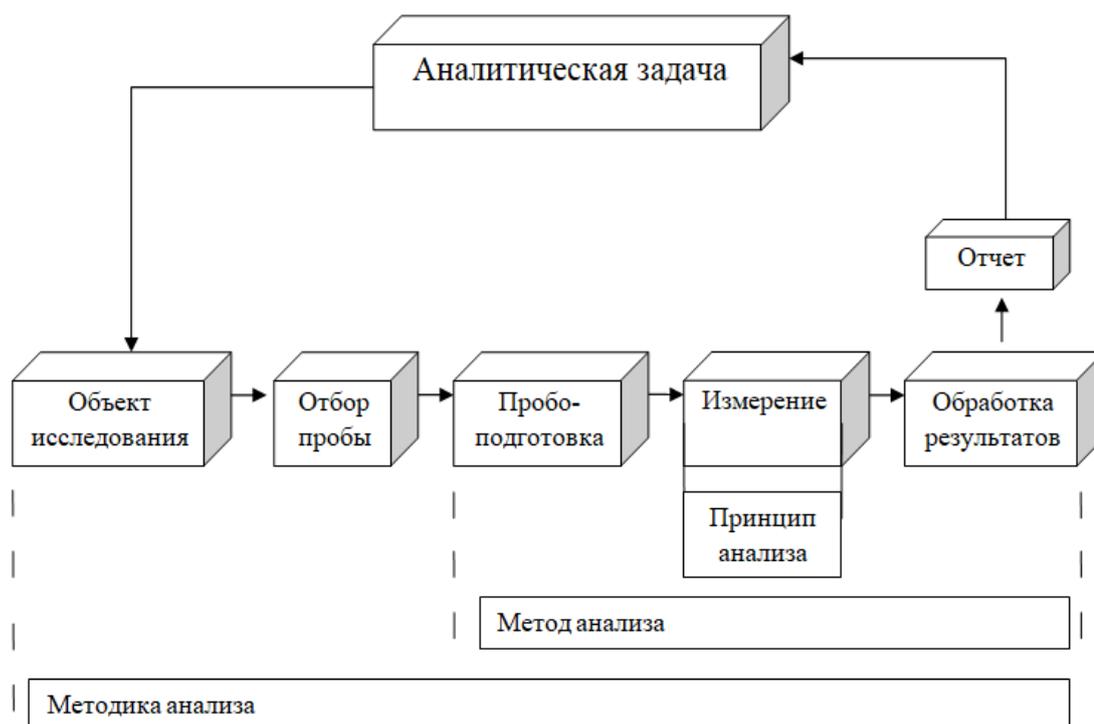


Рисунок 16 – Общая схема процесса анализа Отто

Она подразумевает под собой постановку аналитической задачи, затем выбор объекта исследования, далее отбор пробы, пробоподготовку, непосредственное измерение, обработку полученных результатов и формулирование отчета о получившихся результатах и выполнения аналитической задачи, поставленной со стороны заказчика. Тем самым, не учитывая задачи с точки зрения заказчика, схема включает в себя 7 последовательных этапов, построена по циркуляционному типу, с обратной связью. Также она включает в себя такие методологические элементы, такие как принцип анализа, метод анализа и методика анализа. При этом принцип анализа ассоциируется с измерением, метод анализа ассоциируется с цепочкой этапов пробоподготовка, измерение, обработка результатов, отчет, а методика анализа включает в себя все этапы помимо аналитической задачи.

В зарубежном источнике [22] по судебной химии: основы и приложения, аналитический процесс исследование, представленный на Рисунке 17 разбивается на 4 основных и последовательных шага, обозначенных белым шрифтом.



Рисунок 17 – Аналитический процесс исследования горючих жидкостей Джэя

Сигела

1) коллекционирование (сбор), состоящий из отбора пробы и упаковки пробы, 2) экстракция (то есть пробоподготовка), 3) анализ пробы (выбор необходимого лабораторного оборудования и методик исследования аналита), 4) интерпретация результатов, то есть классификация горючей жидкости, и выявление влияния матрицы объекта-носителя на которую была нанесена горючая жидкость. Каждый из четырёх этапов включает в себя по 2 подэтапа. В отличие от предыдущей схемы, в данной детализации схемы исследования не учтена обработка результатов, отсутствует обратная связь между этапами исследования, однако в схеме приведена детализация основных этапов.

На Рисунке 18 изображена схема аналитического процесса, которая включает в себя 7 этапов и подробный список задач, которые могут быть решены на заданном этапе.

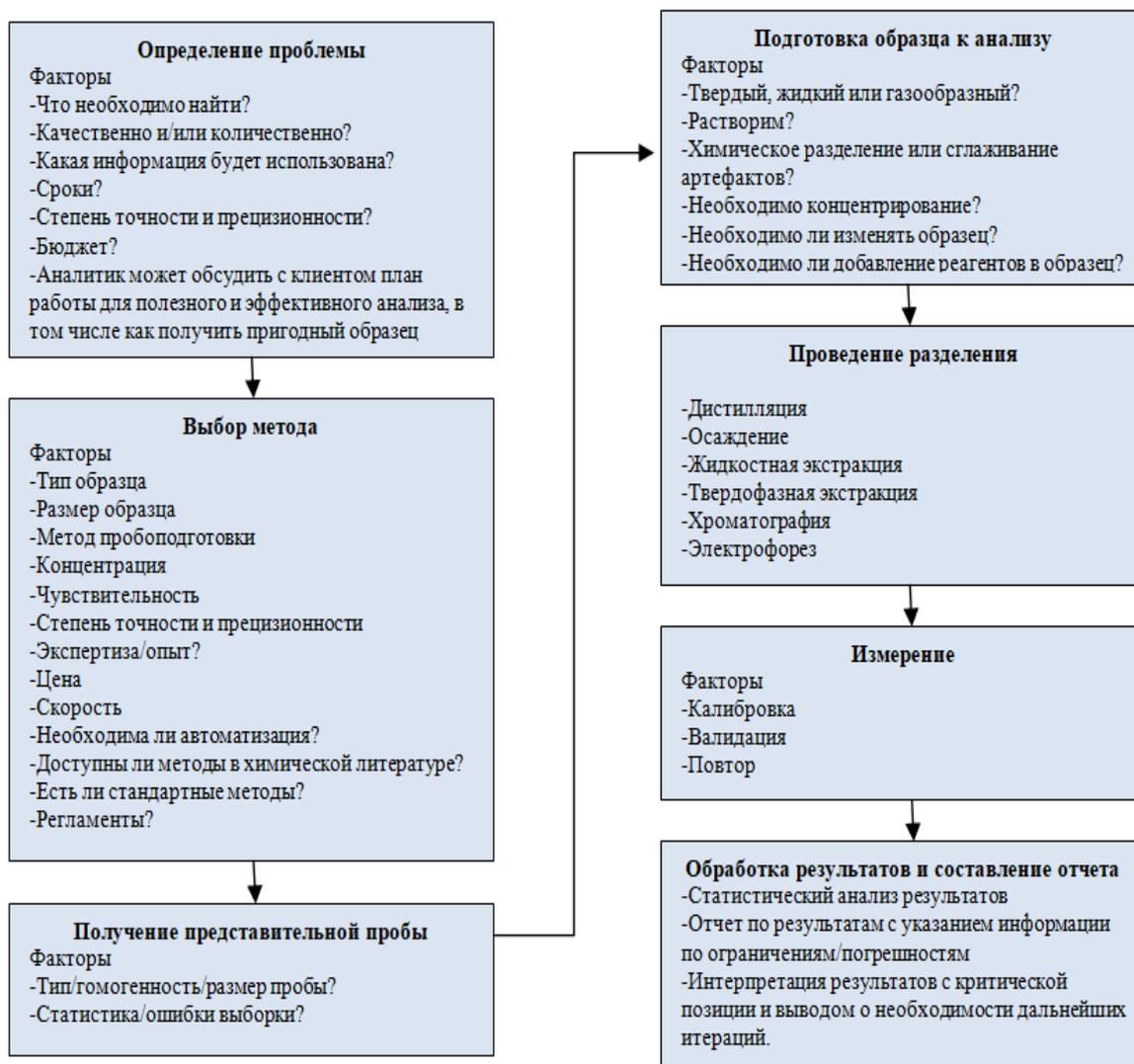


Рисунок 18 – Этапы аналитического процесса по Гэри Кристиану [20]

Схема состоит из следующих этапов: 1) определение проблемы (что необходимо определить, качественно и/или количественно, какая информация может быть использована, какая точность необходима) 2) выбор метода (тип, размер образца, какая чувствительность, точность, инструментарий, цена, время выполнения) 3) получение репрезентативного образца 4) подготовка образца для анализа 5) проведение химического разделения 6) проведение измерений 7) формирование отчета по результатам исследования. Данная схема является наиболее полной из числа изученных зарубежных источников, и может быть отнесена к исследованию горючих жидкостей и будет выбрана в качестве реперной для сравнения с имеющимися отечественными и построения общей аналитической схемой.

На наш взгляд представляет интерес схема, указанная в работе [24] отечественных ученых Чешко И.Д., Плотникова В.Г. Из схемы видно, что хотя и она и предназначена для исследования зажигающих составов, однако алгоритм действий сохраняется при переходе к исследованию ЛВЖ, ГЖ.

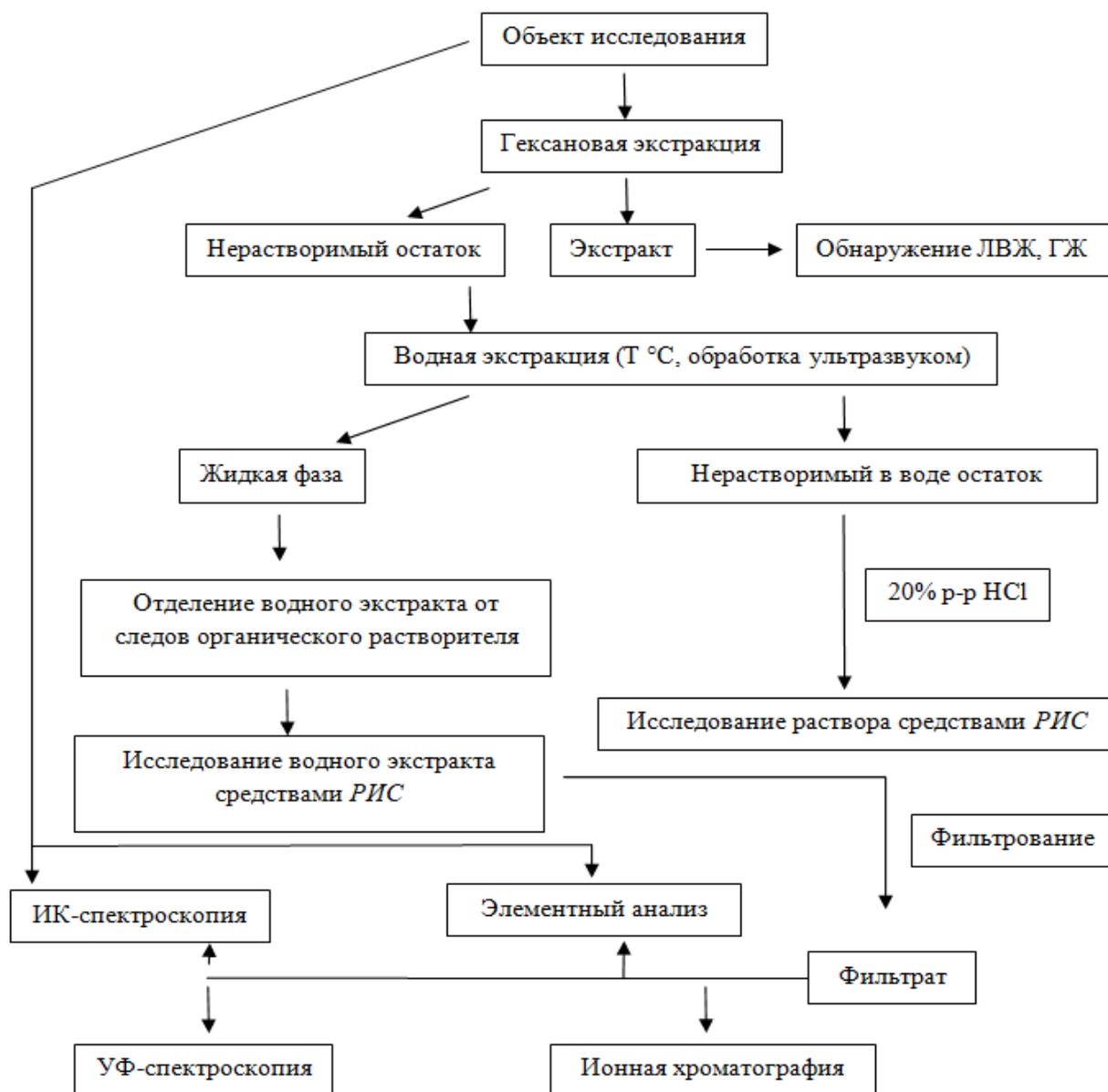


Рисунок 19 – Полная аналитическая схема исследования зажигающих составов и установления их природы

Особенностью данной схемы является то, что в ней учитываются те случаи, когда этап пробоподготовки может быть исключен из последовательности действий ввиду того, что объект может быть исследован в своём нативном состоянии. Недостатком данной схемы является то, что она не учитывает способы

отбора проб и заканчивается только выбором метода анализа, тем самым отбрасывая этап обработки результатов и формулировку вывода об объекте исследования.

На Рисунке 20 представлена комплексная аналитическая схема изучения ЛВЖ, ГЖ при проведении экспертиз по делам о пожарах, авторов источника [25].

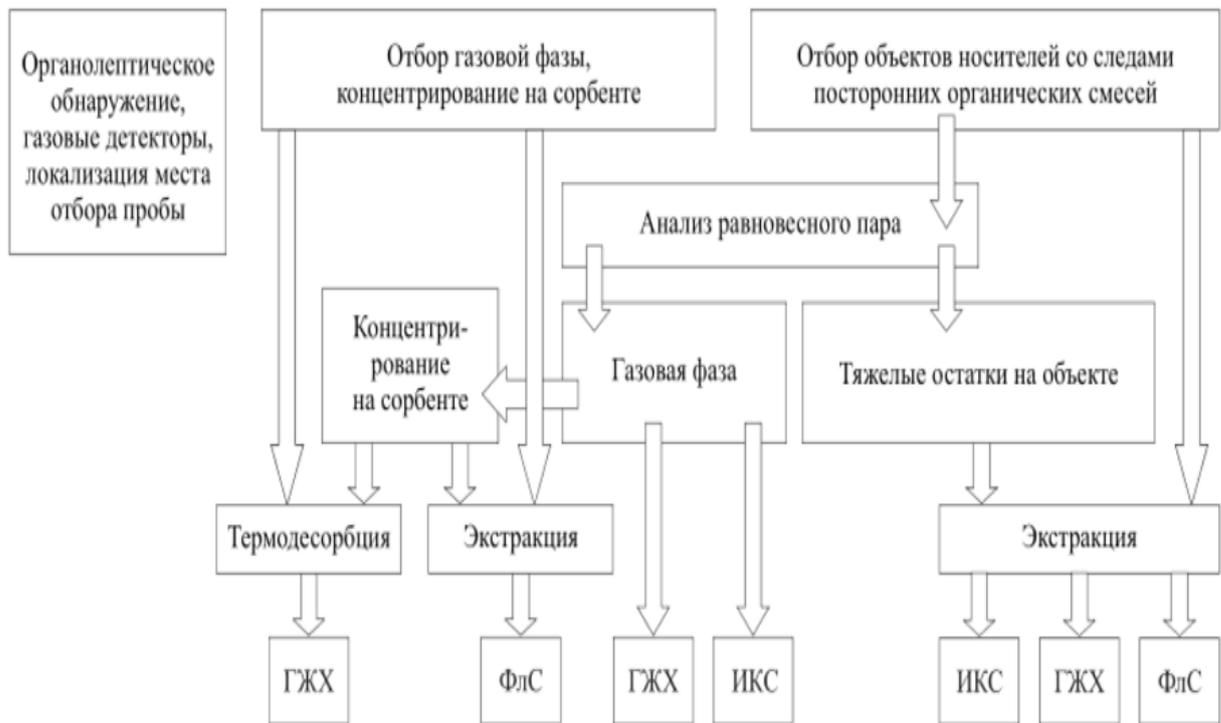


Рисунок 20 – Комплексная схема изучения ЛВЖ, ГЖ при проведении экспертиз по делам о пожарах

В данной схеме содержатся следующие этапы: 1) обнаружение пробы органолептическим методом, газовыми детекторами с последующей локализацией места отбора пробы 2) отбор газовой фазы, концентрирование на сорбенте либо отбор объектов носителей со следами посторонних органических смесей 3) далее следует этап пробоподготовки, который зависит от качественных данных аналитической информации концентрирование на сорбенте 4) проведение экстракции/термодесорбции 5) анализ методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ), флуоресцентной спектроскопии (ФлС), инфракрасной спектроскопии (ИКС). В отличие от схем указанных ранее, авторы отметили необходимость локализации места отборы пробы, упомянули про термическую десорбцию

(термодесорбцию), детализировали какими именно методами, возможно проводить анализ ЛВЖ, ГЖ. Недостатком такой схемы является то, что непонятно каким образом связаны анализ равновесного пара, и если анализ уже проведён, то для чего необходимо проводить дальнейшее концентрирование на сорбенте, выделять тяжёлые остатки на объекте, в схеме не указаны этапы обработки результатов, формирование отчёта, который характеризуется установлением причинно-следственной связи между событиями обнаружением пробы и её экзаменацией на предмет привнесения в очаг пожара.

На основе эмпирических данных была составлена общая аналитическая схема исследования, представленная на Рисунке 21.

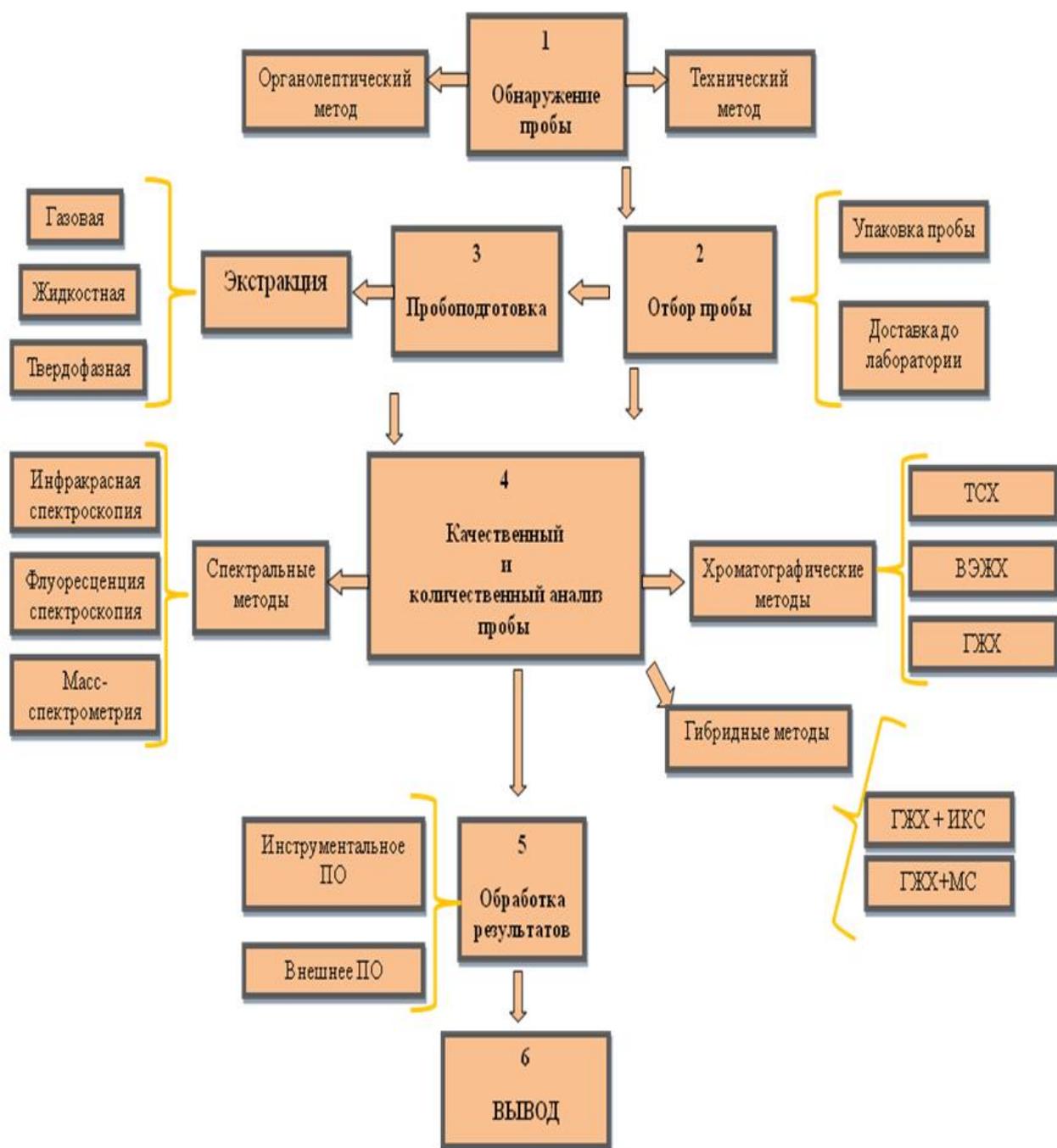


Рисунок 21 – Общая аналитическая схема исследования горючих жидкостей

Схема включает следующие этапы: обнаружение пробы, отбор пробы, пробоподготовка, качественный и количественный анализ пробы, обработка результатов, вывод. Первичная операция может быть выполнена двумя методами органолептическим, то есть с использованием органов чувств человека и техническим. Технический метод подразумевает под собой использование специально предназначенных устройств, таких как газовые детекторы. После

успешного обнаружения происходит отбор пробы с её упаковкой и доставкой в лабораторию. Этап под номером 3 не всегда является обязательным, так как в некоторых случаях пробоподготовка не требуется ввиду того, что проба может быть проанализирована в нативном состоянии. Если же приготовление пробы к анализу неотъемлемая часть конкретного исследования, то в случаях, когда аналитом выступает ГЖ, то проводится экстракция.

Обязательной частью любого исследования является качественный и количественный анализ. Горючие жидкости могут быть проанализированы спектральными и хроматографическими методами, либо их сочетанием. Пятым этапом выступает обработка полученных результатов. Инструментальное программное обеспечение прилагается непосредственно к тому оборудованию, на котором проводился анализ образца, например при проведении ГЖХ анализа на хроматографе Хроматэк «Кристалл 5000.1» прилагается программа расчёта хроматограмм «Аналитик 2.5». Существует и внешнее программное обеспечение, предназначенное для решения статистических задач, например Stadia, Statistica, Origin Pro. Заключительным этапом аналитической схемы исследования горючих жидкостей является формулировка вывода.

Таким образом, были проанализированы существующие схемы исследования различных образцов, представленные в трудах современных зарубежных и отечественных ученых. Были выявлены достоинства и недостатки приведенных выше схем, на основе изученного материала и эмпирических данных была составлена общая аналитическая схема исследования горючих жидкостей, которая может применяться на практике при исследовании аварийных и пожароопасных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса.

1.3 Методы, используемые в экспертных методиках анализа качественного и количественного состава горючих жидкостей.

Этимология понятия «метод» приводит нас к древнегреческому понятию «путь». В научной литературе существует огромное количество трактовок

данного понятия. Трактовки становятся особенно расплывчатыми, когда они являются предметом дискуссий адептов различных гуманитарных дисциплин.

Анализ качественного и количественного состава горючих жидкостей неразрывно связан с проведением измерений, поэтому необходимо отметить правовое толкование понятия «метод измерения». В источнике [26] прописано, что метод измерения – прием или совокупность приемов сравнения измеряемой величины с ее единицей или соотношения со шкалой в соответствии с реализованным принципом измерений.

Согласно того же источника [26] методика (выполнения) измерений– это установленная логическая последовательность операций и правил при измерении, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений в соответствии с принятым методом измерений.

Методы, используемые в экспертных методиках анализа качественного и количественного состава горючих жидкостей принято делить на методы обнаружения, диагностики и идентификации. Принято считать, что задача идентификации является более сложной по сравнению с диагностикой, так как цель и смысл идентификации в установлении тождества аналита самому себе, в то время как диагностика применяется для установления групповой принадлежности аналита.

На сегодняшний день в аналитической пожарно-технической практики существует большое количество различных методов анализа качественного и количественного состава горючих жидкостей, которые принято дифференцировать на два класса: полевые и лабораторные (инструментальные). Каждый метод исследования обладает определенными достоинствами и недостатками, которые являются производными характеристиками от селективности, точности, достоверности, информативности, деструктивности и скорости проведения анализа.

Полевые методы применяются непосредственно на месте происшествия и с их помощью эксперт может выполнить первичные задачи по обнаружению вещества – в нашем случае горючей жидкости и далее провести диагностику или

идентификацию с целью определения её химического состава. Главным преимуществом полевых методов перед лабораторными является быстрота их проведения, благодаря которой полевые методы можно также именовать экспресс-методами, однако существенный недостаток этих методов в их относительной неинформативности. Среди полевых методов можно выделить органолептический, использование газоанализаторов, применение газовых детекторов.

Органолептический (сенсорный), то есть относящийся к органам чувств человека [27], вполне очевидно самый древний, самый простой и самый природосообразный метод познания и исследования человеком окружающей его действительности. Человеческое обоняние способно обнаружить пары бензина при их концентрации в воздухе всего лишь 30 мг/м^3 . Однако бензин подвержен таким процессам как испарение в окружающую его среду и диффузию с находящимся над его поверхностями воздухом и также необходимо иметь ввиду то обстоятельство, что после проведения работ по тушению концентрация существенно уменьшается. В общей терминологии источника [27] к прилагательному «органолептический» даётся привязка к субъекту анализа, а именно человеку. В зарубежной практике принято использовать кинологические службы для детектирования следов акселерантов горения, так называемые «accelerant detection canines (ADCs)». Так в публикации [28] приведены снимки головного мозга человека и собаки, на которых наглядно видно различие в размерах обонятельных луковиц. В исследовании [29] проведённом в округе Пинеллас, штате Флорида, США Пинеллаской судебной лабораторией были верифицированы 42 кинологические команды (в команду входят специалист и обученная собака для детектирования акселерантов). Показано, что большинство таких команд могут эффективно применяться для решения задачи обнаружения. В публикации [30] приведены результаты, свидетельствующие о том, что обоняние собак способно улавливать запах бензина и керосина объёмом $0,01 \text{ мкл}$. В другом североамериканском государстве Канада проводился сравнительный анализ эффективности применения абсорбента для ГЖ и кинологической службы,

выводе по работе указаны в статье [31]. В качестве объекта-носителя автором были выбраны человеческие руки. В работе показана возможность детектирования 50 мкл бензина, также 10 мкл дизельного топлива спустя 3 часа после нанесения, с помощью газоанализаторов [32].

Для более объективной диагностики горючих жидкостей или их следовых количеств применяются детекторы различных видов (в зарубежной литературе получили название *sniffers* – «электронные носы»): газоанализаторы с индикаторными трубками, детекторы с термохимические датчиками, фотоионизационные детекторы, детекторы по теплопроводности. Бывают газоанализаторы и с несколькими датчиками различных типов. Так, например, фирмой «Dräger Safety AG & Co. KGaA» в настоящее время выпускается газоизмерительный прибор «Multiwam», который имеет одновременно инфракрасный оптический датчик, электрохимический и термохимический датчики [32].

В зарубежных источниках [33-37] отмечается использование полевой, портативной системы газовой хроматограф-масс-спектрометр для целей, как диагностики (детектирования) так и для идентификации следовых количеств горючей жидкостей. В источнике [33] отмечен факт, несмотря на то, что специализированного учета статистических данных использования горючих жидкостей при поджогах не ведется, специалисты пожарно-взрывного профиля пришли к консенсусу, что более чем 50 процентов всех зарегистрированных поджогов совершается с использованием этого вида инициатора горения.

В качестве методов диагностики в пожарно-технических исследованиях применяют тонкослойную хроматографию и спектроскопию в ультрафиолетовой области спектра.

Тонкослойная хроматография (ТСХ)

Хроматографические методы могут быть классифицированы по разным критериям. Основным, фундаментальным критерием является агрегатное состояние подвижной фазы. Таким образом, если подвижная фаза является газом, то хроматография называется газовой, если жидкая, то жидкостной, если

сверхкритическая жидкость, то сверхкритическая. Также критерием для классификации может быть механизм разделения. В основном деление аналита между подвижной и неподвижной фазами происходит благодаря адсорбции, растворимости, ионному обмену [37].

Тонкослойная хроматография (ТСХ) как и все хроматографические методы, является методом разделения веществ между неподвижной и подвижной фазами [38]. Согласно источнику [39] ТСХ относится к планарной хроматографии так как процесс разделения смеси веществ осуществляется в плоском слое сорбента. В ТСХ неподвижная фаза нанесена на пластину, которая в свою очередь погружена в специальную емкость. На дне емкости находится элюирующий растворитель (элюент), который выполняет функции подвижной фазы. На пластину наносится небольшое количество исследуемого образца таким способом, чтобы расстояние между фронтом растворителя и местом нанесения образца составляло несколько сантиметров. Под действием капиллярных эффектов подвижная фаза начинает свое движение вверх по пластине и «захватывает» исследуемый образец. Благодаря движению в потоке элюента по поверхности неподвижной фазы исследуемый образец разделяется. Основными факторами, влияющими на разделение в ТСХ являются сорбенты, пластинки, подвижные фазы, температура анализа, водородный показатель. Сравнительными характеристиками для пластин служат нанесенный на них сорбент (силикагель, оксид алюминия, кизельгур), диаметр пор, объем пор, удельная поверхность. Метод давно получил широкое распространение в различных областях научного знания, например, в биохимии [40], в органической химии [41].

Достоинствами данного метода является его простое аппаратное оформление и экспрессность [42]. Однако, как отмечают авторы, инструментализация метода ТСХ негативно сказывается на его простоте и дешевизне [43]. Также недостатками метода являются использование токсичных и горючих растворителей в качестве подвижной фазы [43] и низкая чувствительность метода [42]. Применение тонкослойной хроматографии в области пожарной безопасности приведено в публикациях [22-24,42,44-48].

Спектроскопия в ультрафиолетовой области (УФ спектроскопия)

Быстрым, простым и, вместе с тем, чувствительным методом тестирования экстрактов на наличие ЛВЖ и ГЖ является метод флуоресцентной спектроскопии, который может быть осуществлен на любом лабораторном спектрофлуориметре.

Флуоресценцией называют разновидность люминесценции, при которой время существования молекул вещества в возбужденном состоянии и испускание ими люминесцентного излучения ограничивается, практически, временем воздействия возбуждающего излучения. Данный метод требует обязательного анализа проб сравнения, представляющих собой чистый объект носитель, отобранный в стороне от подозрительного участка [48].

Физической основой метода является закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 10^{-\epsilon lc}, \text{ где} \quad (1)$$

I – интенсивность сигнала после прохождения через исследуемый образец, ед; I_0 – начальная интенсивность сигнала, ед; 10 – коэффициент пропорциональности, между начальным и конечным сигналами; ϵ – оптическая плотность исследуемого образца, ед; l – длина пути прохождения волны через образец, см; c – концентрация раствора образца, моль/л

Интенсивность сигнала является функцией оптической плотности, длины пути прохождения волны через образец, концентрации раствора.

Принципиальное устройство УВ спектрометра включает в себя следующие элементы: источник излучения, монохроматор, светоделитель, кюветное отделение, детекторы. Алгоритм работы УВ спектрометра заключается в том, что электромагнитная волна от источника излучения попадает на монохроматор, содержащий в себе, как правило, две диафрагмы и призму, предназначенного для выделения ультрафиолетового участка спектра, затем падает на светоделитель, который разделяет волну на два параллельных луча, один из которых попадает на референтную пробу, второй на исследуемый образец. После воздействия ультрафиолетовой волной на пробы, волны попадают на детектор,

преимущественно фотоэлементы, чьей функцией является преобразование светового сигнала в электрический. Таким образом получаются УФ спектры. Сложность и многообразие состава нефтепродуктов предопределяет сложный вид их электронных спектров и изменение спектральных характеристик при смене рабочих режимов съемки спектров или при изменении товарных показателей нефтепродуктов.

Жидкие нефтепродукты можно рассматривать, как растворы флуоресцирующих компонентов в нефлуоресцирующем растворителе, каким является смесь насыщенных УВ. Стоит отметить, что флуоресценция свойственна сравнительно небольшому числу соединений. Из составных компонентов нефтепродуктов способностью флуоресцировать под действием ультрафиолетовых лучей обладает лишь часть углеводородов (ароматические УВ и в первую очередь ПАУ – полициклические ароматические углеводороды), а также окисленные продукты и асфальто-смолистые компоненты [48]. Зарубежом метод также применяется для анализа акселерантов при совершении поджогов [49].

Спектроскопия в инфракрасной области (ИК спектроскопия)

Следующим инструментальным методом исследования является спектроскопия в инфракрасной области спектра, которая основана на том, что различные функциональные группировки молекул способны поглощать строго определенное количество энергии с последующей осцилляцией самих молекул.

Говоря о данном виде анализа, необходимо остановиться на концепции волнового числа. Из оптики известно, что скорость света определяется уравнением:

$$c = \lambda\nu, \text{ где} \quad (2)$$

c – скорость света в вакууме, равна $3,0 \times 10^8$ м/с; λ – длина волны, нм; ν – частота волны, Гц; в свою очередь частота волны ν определяется соотношением:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} c, \text{ где} \quad (3)$$

c – скорость света, равна $3,0 \times 10^8$ м/с; λ – длина волны, нм; ν – частота волны, Гц. Соотношение вида $\frac{1}{\lambda}$ представляет собой величину, называемую волновым числом $\acute{\nu}$, которую можно выразить через частоту ν уравнением вида

$$\nu = \acute{\nu}c, \text{ где} \quad (4)$$

c – скорость света, равна $3,0 \times 10^8$ м/с; λ – длина волны, нм; ν – частота волны, Гц; $\acute{\nu}$ – волновое число, см^{-1}

Так как колебания связей в молекулах подчиняются закону Гука, то получаем следующее выражение:

$$\nu = k \sqrt{\left(f \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}\right)}, \text{ где} \quad (5)$$

ν – частота колебания, Гц; m_1 – масса первого объекта, кг; m_2 – масса второго объекта, кг; k – жесткость пружины кг/с^2 ; f – коэффициент пропорциональности между массами образца и частотой колебания

Количественным критерием в ИК-спектроскопии являются интенсивность поглощения/пропускания (в зависимости от устройства прибора) электромагнитного излучения веществом, качественным – волновое число, которое соответствует определённым функциональным группировкам. В свою очередь разные функциональные группировки проявляются в одинаковых диапазонах волновых чисел, то есть может возникнуть неопределённость в выводах при решении экспертных задач. Так, например, существуют специализированные базы данных по спектрам, которые отражены в источниках [50-54].

Принципиальное устройство спектрометра следующее: источник ИК излучения, интерферометр, кюветное отделение (отделение в котором находится образец), фотодетектор, преобразующий сигнал из исходного состояние в конечное. Основным достоинством метода является то, что практически любой образец может быть изучен: жидкости, растворы, пасты, порошки, пленки, волокна, газы и поверхности могут быть исследованы при правильном выборе

метода пробоподготовки [55].

При интерпретации данных, аналитик разбивает получившийся спектр на два диапазона: фингерпринтный (по существу область «отпечатков пальцев») и диагностический. Указанные диапазоны различаются по волновым числам, фингерпринтный диапазон от 400 см^{-1} до 1500 см^{-1} , диагностический 1500 см^{-1} до 4000 см^{-1} . Также важной экспертной информацией обладают типы колебаний молекул в спектре.

Однако указанные выше методы не позволяют получить анализ индивидуальных компонентов исследуемой смеси, в связи с этим применяется ещё более информативный метод – хроматографический.

Газожидкостная хроматография (ГЖХ)

Газожидкостная хроматография является самым распространённым методом исследования ввиду своей информативности. Объектами исследования могут быть как индивидуальные соединения такие как алканы (метан, этан, пропан и др.), ароматические соединения (бензол, толуол и др.), эфиры (метилтретбутиловый и др.) так и многокомпонентные смеси: автомобильные бензины, дизельные топлива, керосины, масла. Достоинствами метода являются высокая информативность метода, возможность исследования веществ любого агрегатного состояния, большая вариативность аппаратного оформления, высокая чувствительность. Однако многообразие на рынке хроматографов вызывает проблему воспроизводимости или сходимости результатов анализа. Проблема заключается в разбросе качественных критериев идентификации веществ.

Одним из таких критериев является время удерживания компонентов в колонке хроматографа. Данное время не является константой, а зависит от режима измерения. Необходима постоянная калибровка времён удерживания при помощи различных соединений – маркеров. Другим идентификационным критерием в газожидкостной хроматографии является индекс Ковача [56]. Полезной особенностью индекса Ковача является то, что он слабо зависит от параметров режима, в частности, от температуры. Это свойство позволяет

оценивать порядок хроматографического удерживания разных веществ, что играет ключевую роль в идентификации [56]. В источнике [57] разработана компьютерная программа, основанная на математическом моделировании метода газовой хроматографии, для идентификации компонентов в ходе хроматографического анализа состава молекулярных смесей.

Методы расчета газохроматографических индексов удерживания представлены в [58]. Индекс Ковача может быть выражен через логарифм времени удерживания, тогда уравнение имеет вид

$$I = 100z + 100 \frac{\log t_R(s) - \log t_R(z)}{\log t_R(z+1) - \log t_R(z)} [59], \text{ где} \quad (6)$$

$t_R(s)$ – время удерживания исследуемого компонента, мин; $t_R(z)$ – время удерживания нормального алкана с количеством атомов углерода z , мин.

После вынесения общего множителя за скобки, замены основания логарифмов на число Эйлера, записи разности логарифмов как частного от деления констант Генри получаем следующее выражение

$$I_i = 100 \left(m + \frac{\ln \frac{K_i}{K_m}}{\ln \frac{K_{m+1}}{K_m}} \right), \text{ где} \quad (7)$$

I_i – индекс Ковача рассматриваемой i -ой молекулы; K – константа Генри; m – индекс n -алкана, содержащего m атомов углерода.

Для формирования сигналов в газожидкостной хроматографии применяются различные системы детектирования. Детектирующая система состоит из детектора, в котором поток элюента из колонки анализируется и генерируется электрически измеряемый сигнал, а также из усилителя сигнала и электрического блока питания [60]. В данном источнике сказано, что все детекторы можно разделить на две категории: зависимые от концентрации пробы и зависимые от массы пробы. К концентрационным относятся детектор по теплопроводности (ДТП), детектор электронного захвата (ДЭЗ), масс-спектрометрические детекторы (МС) и ИК спектрометры с Фурье преобразованием (ИК-Фурье). К детекторам, чей сигнал зависит массы пробы

относятся: пламенно-ионизационный детектор (ПИД), пламенный фотометр, микроволновой спектрометр.

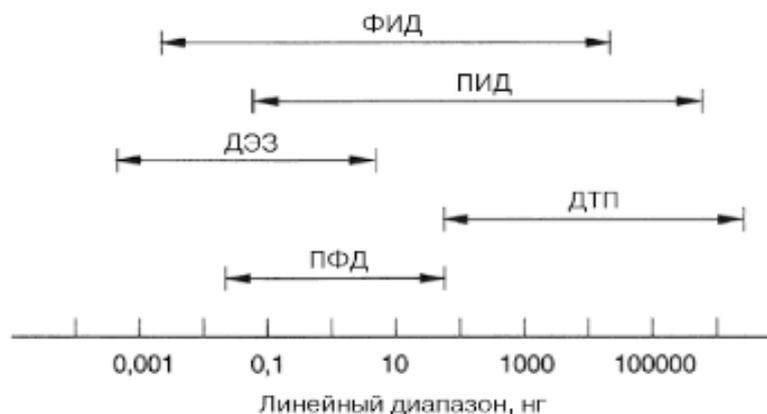


Рисунок 22 – Диапазоны измерений различных ГХ детекторов

Принципиальное устройство газожидкостного хроматографа включает в себя следующие элементы: газ-носитель, колонка с нанесённой на её внутреннюю поверхность неподвижной фазой, система детектирования, термостат колонок.

Благодаря данному методу эксперт может провести качественный и количественный, полный углеводородный анализ сложных многокомпонентных смесей. Аналит в жидком, или газообразном состоянии помещается в инжектор хроматографа либо, если в твердом состоянии помещается в пиролизёр, откуда при помощи потока инертного газа-носителя доставляется в хроматографическую колонку определённого типа и длины. Выделяют различные виды колонок, мы остановимся на капиллярной. На внутренние стенки колонки малого диаметра наносится вещество, обладающие сорбционными свойствами, например силикагель или активированный уголь. По мере прохождения подвижной фазы через стационарную фазу происходит разделение смеси, на индивидуальные компоненты, который детектируются различными видами детекторов, такие как пламенно-ионизационный ПИД, детектор по теплопроводности ДТП, детектор электронного захвата ДЭЗ, масс-спектрометр. Длительность анализа зависит от установленного режима, который в свою очередь зависит от объекта исследования.

Парофазный анализ (ПФА)

Относительно новым методом исследования является парофазный анализ. В аналитической химии под парофазным анализом понимается совокупность физико-химических методов качественного и количественного определения компонентов, находящихся в воздушном пространстве над поверхностью исследуемого объекта.

Зачастую, в отечественной литературе парофазный анализ обозначается как ПФА. Необходимо упомянуть, что понятия «парофазного анализа» и «анализа равновесного пара» не являются тождественными, так как в случае ПФА не обязательно соблюдение условия термодинамического равновесия в системе пар-жидкость. Классификация данного вида анализа осуществляется по некоторым критериям, в качестве таких критериев можно выделить: режим проведения, условия проведения, способ измерений концентрация [61].

По режиму проведения ПФА дифференцируется на статический и динамический. Статический парофазный анализ подразумевает простое контактирование жидкой пробы с газом экстрагентом в замкнутом объеме и может проводиться путем однократной или многократной экстракции. Динамический парофазный анализ использует непрерывное продвижение газа экстрагента через емкость с жидкостью. Исходя из условий проведения можно выделить: равновесный анализ и неравновесный анализ. Критерием в данном случае выступает термодинамическое равновесие в двухфазной системе пар-жидкость. По способу проведения измерения концентрации аналита в газовой фазе можно классифицировать на: хроматографический парофазный анализ и спектральный, оптический [61]. Объектами анализа могут выступать самые разнообразные по природе матрицы. Необходимо отметить тот факт, что непосредственным объектом является компоненты паровоздушной среды над какой-либо твердой, жидкой матрицей. Так, например, в зарубежной практике, объектом исследования выступает различная пищевая продукция [62, 63], различные компоненты биологической природы [64], биоуголь [65]. Таким образом, парофазный анализ используется в различных отраслях

промышленности и науки: экологическая, химическая, химико-экологическая, пищевая, медицинской.

Методики анализа горючих жидкостей при исследовании аварийных пожароопасных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса предусматривают отбор пробы, пробоподготовку, подготовку оборудования проведения анализа, обработку результатов. В зарубежной обзорной публикации [66] приведены акселераты, методы обнаружения, пробоподготовки и методики исследования горючих жидкостей. В сведениях по статьям, опубликованным за период с 2008 по 2015 год указано, что 35% статей посвящено аналитическим методом, 24% статистической обработке результатов, 23% искажающим эффектам, оказывающим влияние на результаты, 18% методам экстракции [67]. Для пожарно-технической экспертизы разработаны методики обнаружения, диагностики, экстракции, идентификации горючих жидкостей и их следовых количеств [68-75].

Для более детального исследования экспертом могут применяться в совокупности несколько методов, согласно определенным методикам. В источнике [74] отмечено, что «...при этом каждый метод в отдельности, даже самый высокоэффективный, не в состоянии дать полную экспертную информацию при исследовании ЛВЖ, ГЖ, изъятых с места пожара». Нам представляется возможным распространить эту концептуальную фразу на все случаи исследования ЛВЖ, ГЖ, а не только те, которые были изъяты с места пожара.

Таким образом, основными методами, используемыми в экспертных методиках анализа качественного и количественного состава горючих жидкостей является флуоресцентная и инфракрасная спектроскопия, а также газожидкостная хроматография. Сочетание данных методов позволяет одновременно решать как диагностические, так и идентификационные задачи.

1.4 Проблемы выбора пробоподготовки для исследования горючих жидкостей в пожарно-технической экспертизе

Как было указано в главе 1.2, этап пробоподготовки предшествует непосредственному измерению и поэтому допущение небрежности или ошибки на этом этапе приведёт к ошибочным результатам измерения в целом. Основной задачей этапа пробоподготовки является – сохранение нативного состояния образца, приведение его в такое состояние в котором объект может быть исследован, а результаты данного исследования должны.

Для проведения пробоподготовки используют физические приемы, такие как удаление влаги, измельчение и обработка поверхности, а также перевод пробы в раствор путём её растворения, разложения, плавления или элюирования. При определении следовых количеств часто приходится применять концентрирование.

Следует помнить, что элементно-вещевая обстановка места происшествия изменяется в ходе действий пожарных подразделений или каких-либо иных участников и очевидцев происшествия, первоначальное положение материальных объектов метаморфозуется, а сами объекты исследования могут быть артифицированы.

Зачастую в практике лица проводящего физико-химические исследования встречаются ситуации, при которых потенциальный анализ находится в объеме или на поверхности какого-либо объекта носителя. Это означает, что исследователю необходимо выделить потенциальный анализ из этого объема или с поверхности объекта-носителя, во избежание искажения результатов анализа матричными артефактами, то есть сопутствующих компонентов матрицы. В источнике [76] указана процентовка твёрдых матриц – элементов вещевой обстановки, содержащих в своём объёме или на поверхности следы анализа различных объёмов. В этом же источнике указаны относительные достоинства и недостатки различных методов пробоподготовки, сведенных в Таблицу 1.

Выделение анализа из объекта-носителя может проводиться следующими

основными способами: твердофазной экстракцией, жидкостной экстракцией, газовой экстракцией.

Газовая экстракция обозначает извлечение газом летучих веществ из конденсированной фазы. Важным условием проведения газовой экстракции является использование инертных газов. В данном случае под инертным понимается газ, который не будет оказывать химическое воздействие на летучие вещества, для извлечения которых газ и применяется. Если в процессе газовой экстракции происходит нагрев, то такой вариант называется газовой термической экстракцией. Среди вариантов газовой экстракции в статических условиях в зависимости от приемов ее проведения различают однократную, или одноступенчатую экстракцию, осуществляемую единичным объемом газа в замкнутой системе, многократную экстракцию, реализуемую с помощью отдельных порций газа из одного и того же объема конденсированной фазы, и многоступенчатую, когда летучие вещества извлекаются одним и тем же объемом газа-экстрагента из отдельных порций исследуемого объекта [61].

Жидкостная экстракция обозначает извлечение жидкостью летучих веществ из конденсированной фазы. Её используют главным образом для извлечения из почв и твердых образцов (донные осадки, твердые бытовые и химические отходы, пластмассы) малолетучих и нелетучих соединений. Основным инструментом для проведения жидкостной экстракции является аппарат Сокслета. Например, в США для выделения малолетучих веществ применяется жидкостной экстрактор с колбой Кудерна-Даниш [77].

Сорбционное извлечение при помощи твердофазной экстракции универсально и позволяет извлекать практически весь спектр загрязняющих веществ – от газов до высококипящих органических соединений. В практическом руководстве [77] проведён подробный обзор сорбентов, применяющихся для улавливания поллютантов воздуха. Сорбция пара или газа может проводиться на активный уголь, углеродсодержащие сорбенты, пористые полимерные сорбенты (такие как тенаксы, порпаки, полисорбы, полидифенилфталиды, хромосорбы, полимерные смолы, пенополиуретан), силикагели, оксид алюминия,

молекулярные сита. Зачастую вышеперечисленные сорбенты поставляются изготовителями в виде сыпучих порошков, помещённые в стеклянные трубки. Такие трубки заполненные сорбентом в русскоязычной литературе получили название «ловушки», исходя из их основной задачи. Если ловушка подвержена охлаждению, то она называется криоловушкой.

Эффективная сорбция аналита – это решение половины задачи. Вторая половина заключается в эффективной десорбции сконцентрированных на сорбенте компонентов аналита. Для этого могут применяться различные методы, но основным является термическая десорбция (термодесорбция). Основное достоинство термодесорбции заключается в отсутствии необходимости разбавлять пробу, что позволяет повысить чувствительность почти в 20 порядков [77]. В Таблице 1 представлены основные достоинства и недостатки методов таких методов пробоподготовки как: газовая экстракция, экстракция растворителем, термическая десорбция, жидкостная экстракция, дистилляция [76].

Таблица 1 – Достоинства и недостатки методов пробоподготовки для исследования горючих жидкостей

Метод пробоподготовки	Достоинства	Недостатки
Газовая экстракция	Экспресс-метод Эффективность относительно легколетучих компонентов «Чистый» метод	Неэффективен относительно труднолетучих компонентов
Экстракция растворителем	Высокая чувствительность «Чистый» метод	Потеря компонентов Неэффективен для полярных компонентов Растворитель может перекрывать пики аналита
Термическая десорбция	Очень высокая чувствительность «Чистый» метод	Возможны артефакты термического разложения
Жидкостная экстракция	Очень эффективен для труднолетучих компонентов Полярные и неполярные вещества могут быть исследованы	Потеря легколетучих компонентов Требуется большое количество растворителя
Дистилляция	Эффективен для веществ растворимых в воде	Длительность

В источнике [78] приведен список стандартов организации American Society for Testing and Materials (ASTM) и рассмотрены достоинства и недостатки каждого из способов экстракции/десорбции указанных в том или ином стандарте. Данные отражены в Таблице 2 достоинства и недостатки методов пробоподготовки.

Таблица 2 – Достоинства и недостатки методов пробоподготовки по ASTM

Метод ASTM	Достоинства	Недостатки
ASTME1385, дистилляция	Экспресс-метод	Трудоемкий Деструктивный, Чувствительность
ASTME1386, жидкостная экстракция	Не приводит значительному фракционированию	Трудоемкий, Пожароопасный, Влияние растворителя
ASTME1388, отбор паровой фазы	Экспресс-метод, недеструктивный, чувствителен к парам алкоголя	Не чувствителен к тяжелым компонентам Слабая воспроизводимость
ASTME1412, статический отбор паровой фазы	Экспресс-метод, недеструктивный, чувствителен к парам алкоголя, недорогой	Трудоемкий, деструктивный
ASTME1413, динамический отбор паровой фазы при помощи активированного угля	Экспресс-метод Чувствительный	Трудоемкий, деструктивный
ASTM E1413, динамический отбор паровой фазы при помощи сорбента Тенакс	Экспресс-метод Чувствительный	Трудоемкий, Требует проведение термодесорбции, деструктивный
ASTME2154, твердофазная экстракция	Экспресс-метод Чувствительный, пригоден для отбора пробы на месте происшествия в сочетании с портативным ГХ-МС	Требует устройства ввода пробы

В публикации [79] рассматриваются стандарты, предназначенные для анализа объектов, подвергшихся термическому воздействию (выгоревших объектов), с предварительным проведением пробоподготовки. Также нами ранее обсуждался вопрос выбора пробоподготовки, в публикациях [80-81].

В источнике [75] приведены данные по применению пробоподготовки ультразвуковой ванны (УЗ-ванна), твердофазной экстракции. Твердофазная микроэкстракция ТФМЭ при проведении качественного и количественного

анализа остатков ГЖ, ЛВЖ после пожара получила широкое распространение.

В статье [82] проводилось концентрирование органических соединений бензина, керосина и дизельного топлива на следующие сорбенты: полидиметилсилоксан, дивинилбензол, полиакрилат, карбоксен, карбовакс. В источнике [83] проведён сравнительный анализ эффективностей концентрирования компонентов горючих жидкостей таких сорбентов таких Тенакс ТА, и Карботрап 300. Существуют специализированные таблицы сорбентов и их применением, например в источнике [77].

Основными «рабочими» свойствами адсорбентов являются: удельная поверхность пор, ($\text{м}^2/\text{г}$), диаметр пор, (нм), предельная температура использования.

Согласно номенклатуре ИЮПАК (Международного Химического Союза) все пористые материалы делятся на 3 класса: микропористые (характерный размер пор $R < 2$ нм), мезопористые ($2 < R < 50$ нм) и макропористые ($R > 50$ нм). Макропоры главным образом выполняют транспортную функцию, а сорбция осуществляется в микро– и мезопорах [84].

Следует учитывать ключевую характеристику сорбентов – селективность. Отметим, что если сорбент X, способен сорбировать на своей поверхности или в своём объёме вещества (с различной эффективностью) Y, Z, C, но не способен воздействовать таким же способом с веществами P, L, M, то говорят, что сорбент X селективен по отношению к веществам Y, Z, C. Также заметим, что не существует универсальных сорбента, который может быть использован для улавливания всего комплекса горючих жидкостей.

Таким образом, основными проблемами выбора пробоподготовки являются: потеря компонентов (как легколетучих, так и труднолетучих), перекрытие/наложение пиков растворителя и образца, деструкция образца, привнесение артефактов извне.

Выводы по главе 1

В первой главе диссертационной работы был проведён анализ отечественных и зарубежных литературных источников, содержащих информацию о современных экспертных методиках исследования горючих жидкостей, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса.

Выявлено, что объекты нефтегазового комплекса, на которых обращаются горючие жидкости, находятся в состоянии, характеризуемым возможностью возникновения и развития пожара. Образование горючей смеси, состоящей из паров горючих жидкостей и окислителя, с последующим горением составляет общность сценариев аварийных пожароопасных ситуаций.

Рассмотрены различные схемы исследования горючих жидкостей, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса. Было установлено, что основными этапами исследования горючих жидкостей являются обнаружение, отбор, пробоподготовка, анализ пробы, обработка результатов, формулирование вывода. Анализ выявленных этапов позволил составить общую аналитическую схему исследования горючих жидкостей, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса.

Методы, используемые в экспертных методиках анализа качественного и количественного состава горючих жидкостей предназначены для решения задач диагностики и идентификации. Было выявлено, что методами диагностики служат спектральные методы – спектроскопия в ультрафиолетовой и инфракрасной области спектра, а также тонкослойная хроматография. Основным методом идентификации является газожидкостная хроматография. Сочетание методов способно увеличить количество аналитической информации, способствующей формулированию точных и правильных выводов по результатам исследования горючих жидкостей.

Также были определены проблемы выбора пробоподготовки для исследования горючих жидкостей, а именно потеря компонентов (как

легколетучих, так и труднолетучих), перекрывание/наложение пиков растворителя и образца, деструкция образца, привнесение артефактов извне.

Таким образом, возникает необходимость разработки способа, посредством которого возможно проведение постадийной газовой термической экстракции с дальнейшим парофазным анализом в сочетании с инфракрасной спектроскопией и газожидкостной хроматографией для исследования аварийных пожароопасных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса.

Глава 2 РАЗРАБОТКА СПОСОБА ЦИРКУЛЯЦИОННОГО ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА В СОЧЕТАНИИ С ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИЕЙ И ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

2.1 Разработка способа циркуляционного парофазного анализа

Утвердившееся название метода «парофазный анализ» было предложено и введено в русскоязычную научную литературу в начале 1980-х годов. Под парофазным анализом понимается совокупность методов и технических приёмов получения информации о природе, составе или состоянии жидких и твёрдых тел путём анализа контактирующей с ними газовой фазы [61].

Существование газовой фазы горючей жидкости возможно, в результате её испарения и наличия свободного пространства над её зеркалом. При выполнении всех условий, связанных с установлением термодинамического равновесия, происходит образование насыщенного пара. Сила давления насыщенного пара, отнесённая к единице площади поверхности носит название давления насыщенных паров (ДНП). Нормативно-техническая регламентация вопроса об определении давления насыщенных паров представлена широким спектром документов [85-89]. Процессы испарения и диффузии приводят к изменению состава горючих жидкостей.

Измерить потенциальные потери углеводородов в нефти от испарения можно методом основанном на том, что в процессе испарения из нефти преимущественно выделяются легкие углеводороды, вследствие чего ее давление насыщенного пара (ДНП) снижается, и заключается в установлении зависимости ДНП от количества выделившихся углеводородов с последующим определением их массовой доли по величине ДНП на входе и выходе объекта, при этом – температура исследуемой нефти при измерениях составляет 37,8°С [90].

Достаточно внимания уделено вопросу измерения потерь от испарения маслам и смазкам. Взвешенный образец масла помещают в испарительный тигель или реакционный сосуд, затем нагревают до температуры 250°С при пропускании

постоянного потока воздуха в течение 60 мин, определяют потерю массы масла [91]. В государственном стандарте [92] описан метод определения потерь от испарения пластичных смазок и масел в интервале температур от 100°C до 150°C (от 210°F до 300°F). Иным стандартом [93] описана процедура измерения потерь от испарения в динамических условиях при нагреве. Нагреватель термостата, обеспечивающий равномерный нагрев до 250°C, динамические условия подразумевают под собой пропускание воздуха через массу испытуемого масла и в последующем определении потерь массы масла [93].

ДНП выступает важным аргументом для определения такой функции как температура вспышки (ТВ). Температура вспышки является показателем пожарной опасности жидкостей, является обязательным для включения в техническую документацию [12].

Парофазный анализ (ПФА) может работать как в динамическом [94-96] так и в статическом [97-99] исполнении. При проведении парофазного анализа в статическом режиме образец, находящийся в конденсированном состоянии, помещается в замкнутый объём, выдерживается в нём в течение определённого времени и происходит отбор паровоздушной смеси, находящейся над образцом при помощи различных лабораторных инструментов. При исследовании методом динамического ПФА образец также помещается в замкнутый объём, но паровоздушная смесь, находящаяся над образцом прокачивается аспирационным устройством через ловушки с сорбентом, то есть осуществляется пневматический отбор образца. Такие системы в англоязычной литературе называются «purge and trap», что дословно означает «очищать и улавливать». В некоторых публикациях используют не трубки в качестве ловушек, а картриджи с сорбентом [100].

Кроме того, также были приняты попытки по реализации циркуляционного режима работы. Впервые было введено понятие «циркуляционный парофазный анализ» в диссертации [101], где также были рассмотрены аналитические возможности при его сочетании со спектральными и хроматографическими методами анализа. Также были предприняты попытки его доработки [102-103].

Для реализации данного циркуляционного режима работы применялось оборудование, соединяемое между собой по замкнутому циклу [101-103]. Указанные в публикациях установки состоят из следующих устройств: устройство для прокачки паров исследуемого объекта, ёмкость в которую помещается носитель объекта исследования, газовая линия, по которой объект транспортируется по остальным структурным устройствам, соединительные элементы, трехходовые краны, патрон с осушителем, для удаления молекул воды из объекта исследования, ловушки с сорбентом для улавливания паров объекта, нагревательный элемент, предназначенный для увеличения кинетической энергии молекул. Однако в указанных работах не приводится информации по тактико-техническим характеристикам элементов.

Парофазный анализ неразрывно связан с проведением газовой экстракции. В главе 1.4 среди недостатков газовой экстракции была выявлена неэффективность проведения пробоподготовки относительно труднолетучих компонентов. Остановимся на данном недостатке подробнее. Как было указано выше, что газовая экстракция может проводиться постадийным способом. Для извлечения летучих компонентов достаточно прокачивания воздуха над паровоздушным пространством исследуемого образца. Для извлечения труднолетучих компонентов необходимо совершить над ними работу выхода посредством нагрева, а также освободить то пространство, которое занято более летучими. Более летучие компоненты могут быть сконцентрированы в специальных ловушках с сорбентами.

В настоящей работе была разработан способ циркуляционного парофазного анализа в сочетании с газожидкостной хроматографией и инфракрасной спектроскопией, по схеме указанной на Рисунке 23.

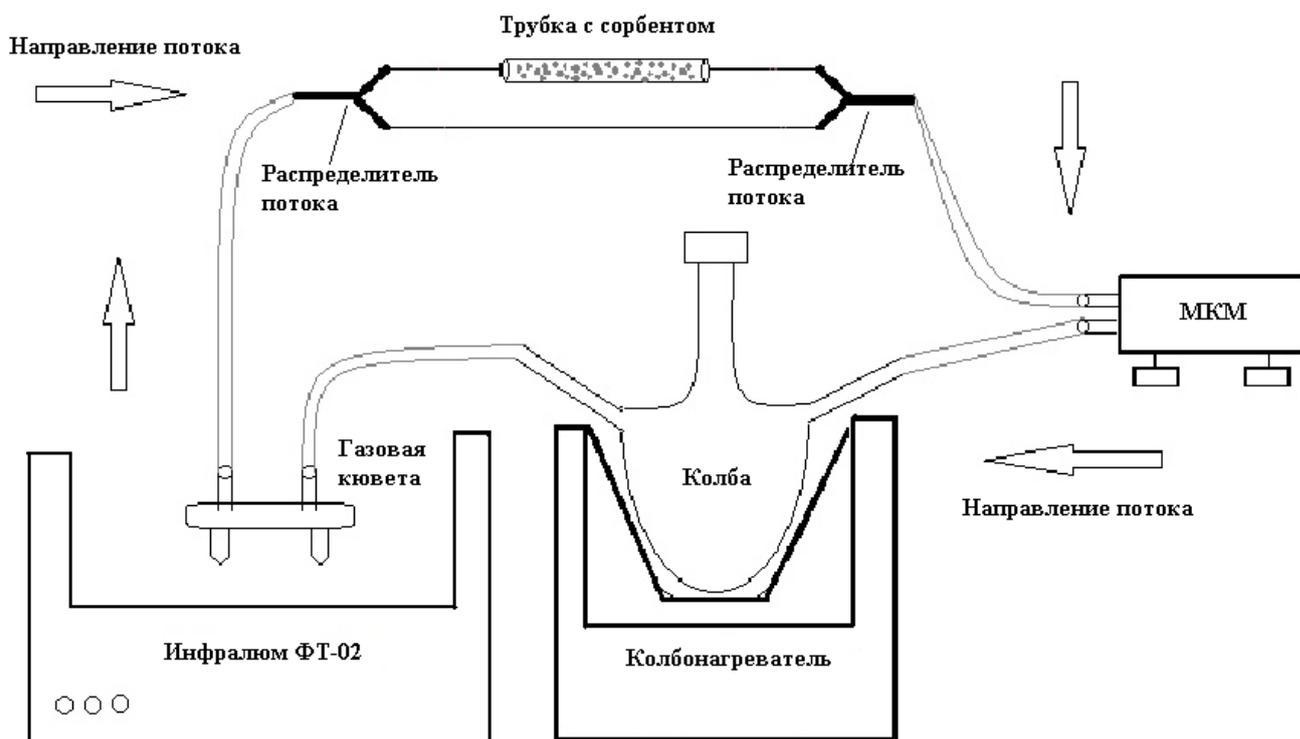


Рисунок 23 – Принципиальная схема проведения циркуляционного парофазного анализа

МКМ – микрокомпрессор; колба (дегазационная ёмкость); колбонагреватель; газовая кювета, установленная в ИК-спектрометр инфралюм ФТ–02; распределители потока; стеклянная трубка с сорбентом. ИК-спектрометр соединён с компьютером через usb-кабель.

В качестве устройства предназначенного для прокачки пара применялся микрокомпрессор Atman DC–128. Выбор данного микрокомпрессора обусловлен его техническими характеристиками, максимальное давление составляет 14 кПа, расход 2,5 л/мин. Входной патрубков данного микрокомпрессора герметизировался при помощи строительного термостойкого герметика.

В качестве дегазационной ёмкости была выбрана круглодонная колба с тремя горловинами объёмом 250 мл. Шлиф центральной горловины 29/32 мм, шлиф боковых горловин 4/6 мм, диаметр шара 85 мм, высота 147 мм. Нагревателем выступает колбонагреватель UT–4120Dc непрерывным режимом

работы, максимальная температура нагрева 350°C. Регулировка нагрева осуществляется контроллером с LCD дисплеем, мощность нагревателя 200 Вт. В качестве теплоизоляции используется стекловолокно, нагревательный элемент выполнен из никель-хромовой проволоки. Температура эксплуатации 10 – 40°C, влажность воздуха до 80%.

В качестве кюветы применялась газовая кювета. Для подключения газовой кюветы к продувочной линии были изготовлены стеклянные проводники, которые одним концом крепятся к патрубку газовой кюветы, другим к пластиковой трубке соединяющей переходник с колбой. Направление потоков газа регулировалось при помощи пневматических распределителей Camozzi 338–900 с ручным управлением.

Элементы, соединялись при помощи фторопластовых трубок PTFE различного диаметра, рабочая температура которых от -60°C до 260°C. Для соединения газовой линии применялись быстросъемные соединения – цанговые фитинги. Для достижения герметичности на резьбу фитингов наносилась универсальная нить. Ловушкой с сорбентом выступали сорбционные трубки из стекла длиной 115 мм, внешним диаметром 6 мм с заполненным сорбентом и термостойким стекловолокном, которое не подвержено химическому разложению при заданных условиях эксперимента.

Сорбентами выступали следующие вещества: активированный уголь для гемодиализа, инертон супер для хроматографии СHEMAPOL размеры фракции 0.16–0.2 мм, Silicagel L 40/100 для хроматографии. Выбор сорбентов обусловлен их распространённостью, экономической доступностью, техническими характеристиками.

В колбу помещается объект-носитель, на который наносился образец исследования объёмом 100 мкл. Образец свободно испарялся при закрытой колбе в течение 10 минут при температуре 20°C, затем прокачивался через кювету ИК-спектрометра в течение 20 секунд, далее снимался спектр образца. Линия по которой не проходит циркуляция пробы микрокомпрессором обозначена красным метками (Рисунок 24). После этого распределитель потока переключается в

положение при котором, пары при этом транспортируются по внешнему циклу (Рисунок 25) также 20 секунд (После переключения распределителя в первоначальное положение температура повышалась на 20°C , указанный алгоритм повторялся. Максимальная температура нагрева составила 120°C . После исследования каждого из образцов все элементы установки продувались воздухом в течение 10 минут.

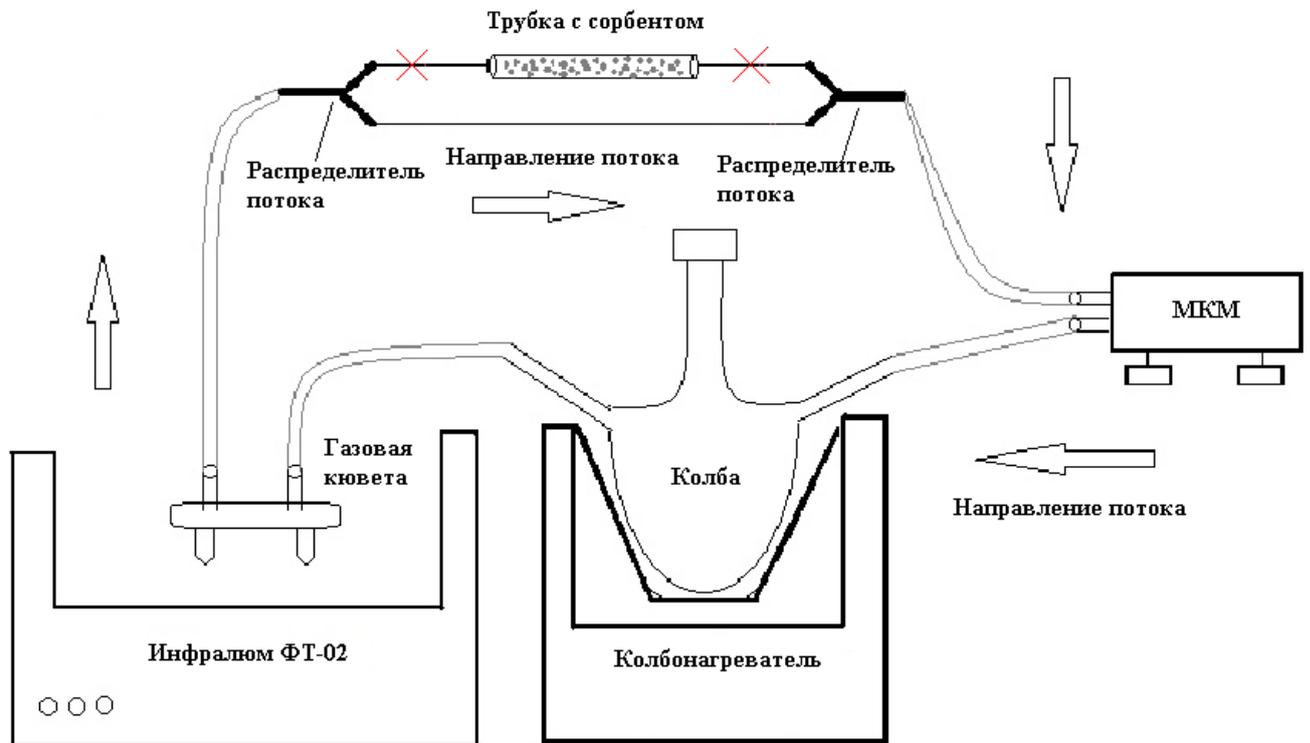


Рисунок 24 – Циркуляция паров по внутреннему контуру (без концентрирования на сорбенте)

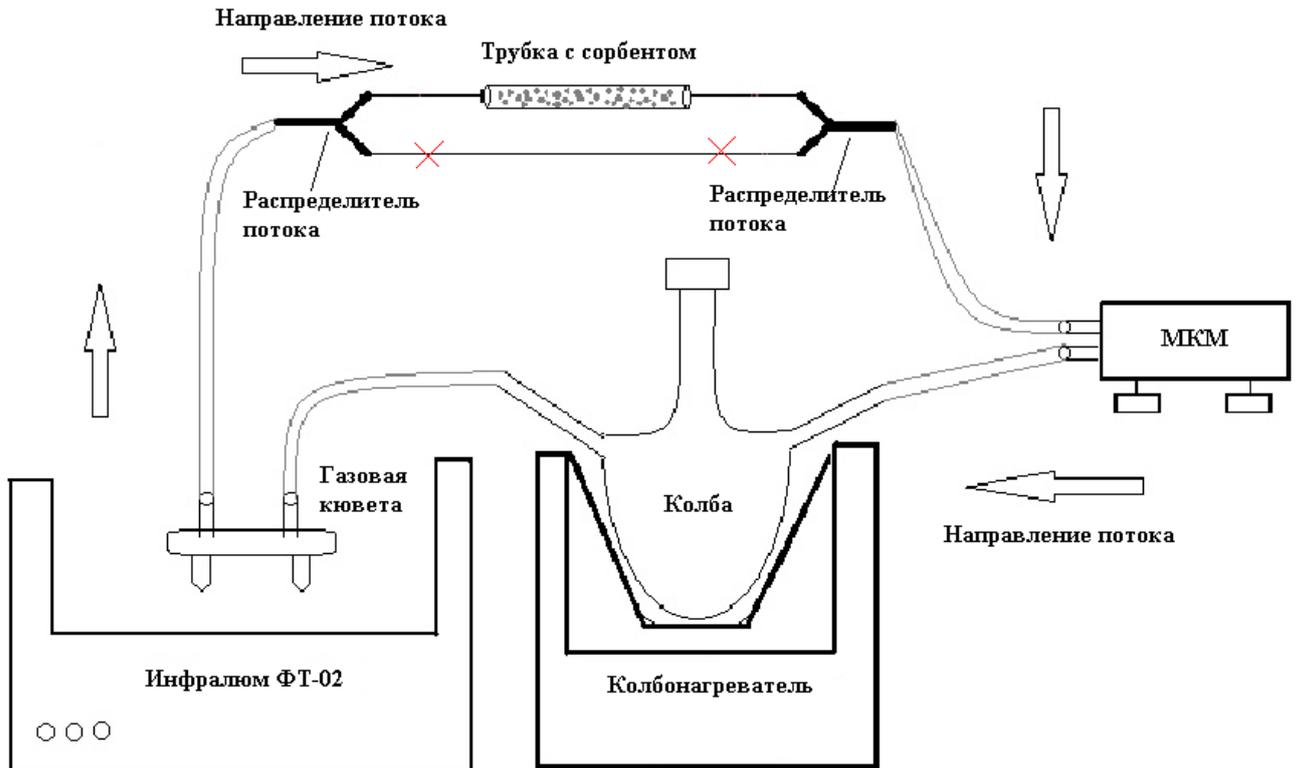


Рисунок 25 – Циркуляция паров по внешнему контуру (с концентрированием паров на сорбенте)

Особенностью данного способа является то, что пары образца циркулируют в замкнутом объёме, последовательно по газовой линии между элементами по одному из двух контуров. При этом реализована возможность проведения спектрального анализа непосредственно при циркуляции паровой фазы образца, с постепенным увеличением температуры, способствующей выходу высококипящих молекул. Также концентрирование паров в трубке с сорбентом предшествует дальнейшему установлению углеводородного состава методом газожидкостной хроматографии.

Таким образом, разработан циркуляционный способ парофазного анализа. Наличие распределителей потока позволяет транспортировать пробу по внешнему и внутреннему контуру, с проведением смены трубок с сорбентами без потери летучих веществ, а возможность проведения многоступенчатой газовой термической экстракции в пределах температур от 20°C до 350°C с регулированием и контролем температуры нагрева, обеспечивающим выход

тяжёлых компонентов, в случае исследования многокомпонентных смесей.

2.2 Парофазный анализ в сочетании с инфракрасной спектроскопией

Метод инфракрасной спектроскопии широко используется при исследовании горючих жидкостей [24,37,48,54-55,71,73,101-103]. В современной отечественной криминалистической науке инфракрасная спектроскопия получила статус базового инструментального метода для установления состава ЛВЖ и ГЖ.

Образцы для исследования следующие ЛВЖ и ГЖ: растворитель 646, автомобильный бензин АИ-95, керосин осветительный. Выбор объектов исследования обусловлен их распространённостью, доступностью и физико-химическими свойствами горючести и воспламеняемости.

Анализ образцов методом инфракрасной спектроскопии проводился на спектрометре Инфралюм ФТ-02. Режим измерения следующий: диапазон измерений 680–4000 см⁻¹, количество сканов 94, время регистрации 60 сек, аподизация Бесселёва, разрешение 4 см⁻¹ при естественном освещении, температуре окружающей среды +20°С, нормальном атмосферном давлении, влажности воздуха 55%.

Инфракрасные спектры обрабатывались при помощи программного обеспечения СпектраЛЮМ, которое позволяет перенести спектр в Microsoft Excel посредством операций вычисления и детализации. Для наглядного представления полученных данных были построены сводные диаграммы образцов. На каждой сводной диаграмме по оси абсцисс отложено волновое число в см⁻¹, ось ординат отсутствует ввиду того, что для расположения спектров друг над другом возникла необходимость добавления различных констант к истинной интенсивности пиков на спектрах. Данные по отображениям интенсивность-волновое число отмечены разными цветами, и располагаются сверху в них по мере увеличения температуры нагрева образца. Подпись образцов включает в себе следующую информацию непосредственное название образца, температура нагрева. На полученных спектрах отмечены наиболее интенсивные экстремумы. Над экстремумами

подписаны волновые числа, которым они соответствуют.

Интерпретация ИК-спектров состоит из нескольких этапов. Вначале спектр разбивается на два диапазона. Диапазон от 400 до 1500 см^{-1} называется фингерпринтным, от 1500 см^{-1} до 4000 см^{-1} называется диагностическим. Расшифровка ИК-спектров проводится по характеристичным полосам поглощений определённых функциональных группировок.

На Рисунке 26 представлена диаграмма паровой фазы растворителя 646, прокаченного по алгоритму указанному ранее.

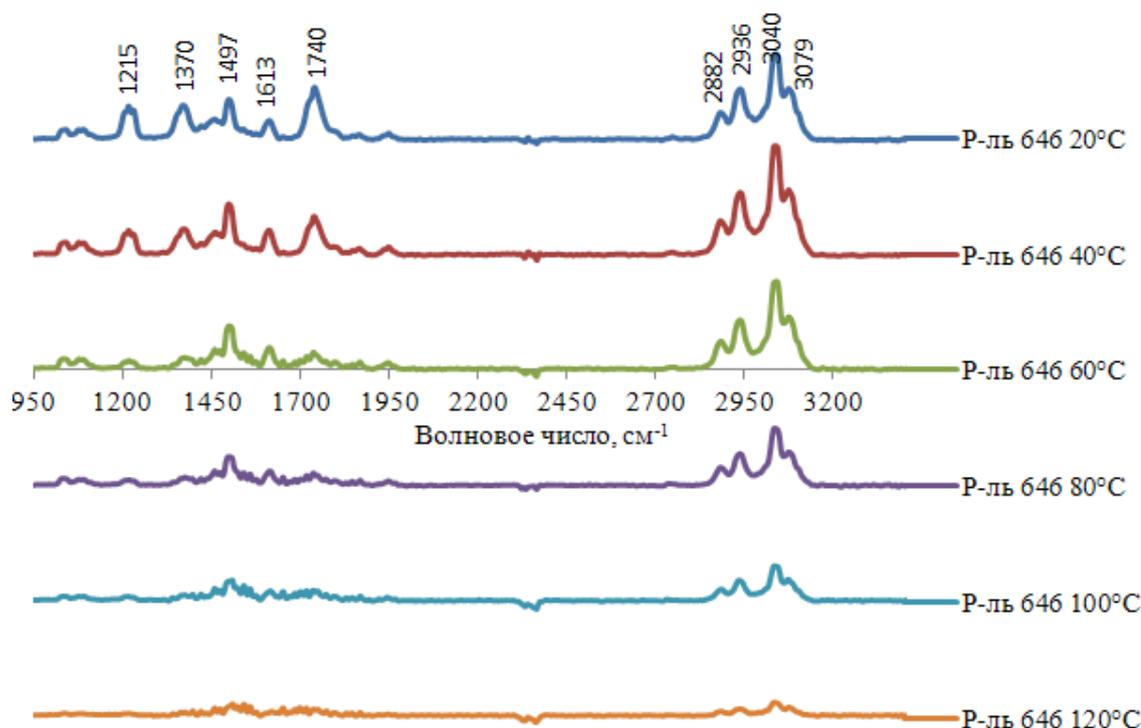


Рисунок 26 – Сводная диаграмма ИК-спектров паровой фазы растворителя 646, прокаченного через сорбент уголь для гемодиализа

Полоса поглощения 1215 см^{-1} соответствует эфирной группировки со связью С-О, пара 1370 см^{-1} и 1497 см^{-1} является представителем группировок $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, а 1613 см^{-1} и 1740 см^{-1} ароматической и карбонильной группировкам соответственно. Пара 2882 см^{-1} и 2936 см^{-1} соответствует также группировкам $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, отличающимся деформационным типом колебаний, а 3040 см^{-1} 3079 см^{-1} повторно свидетельствует о наличии ароматической группировки. После продувания образца через уголь для гемодиализа наблюдается увеличение

интенсивностей полос поглощения ароматической группировки 1613 см^{-1} , 3040 см^{-1} , 3079 см^{-1} , уменьшение интенсивностей полос поглощения соответствующим карбонильной и эфирной группировкам. При нагреве образца до 60°C происходит уменьшение интенсивностей полос поглощения при 1215 см^{-1} и 1740 см^{-1} . Данный эффект объясняется тем, что на место лёгких компонентов, сорбированных на сорбент поступают более тяжелые. При 80°C происходит уменьшение интенсивностей всех полос поглощения. При 120°C наблюдается нивелирование сигнала в области от 1200 см^{-1} до 1900 см^{-1} шумом. После заключительного этапа адсорбции в паровом пространстве методом ИК-спектроскопии возможно установить наличие группировок $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, а также ароматической группировки в диагностической области спектра.

На Рисунках 27-28 наблюдается аналогичное распределение полос поглощений в фингерпринтной и диагностической областях спектра. Так же как и в случае с паровой фазой растворителя 646, прокаченного через уголь для гемодиализа, были выявлены колебания с максимумами в точках 1370 см^{-1} , 1497 см^{-1} , 2882 см^{-1} , 2936 см^{-1} , соответствующие $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ группировкам, 1613 см^{-1} , 3040 см^{-1} , 3079 см^{-1} , свидетельствующие о наличии ароматики в составе растворителя, полоса с экстремумом 1215 см^{-1} является характеристичной для эфирной группировки, и пик 1740 см^{-1} характерен для эфирной функциональной группировки.

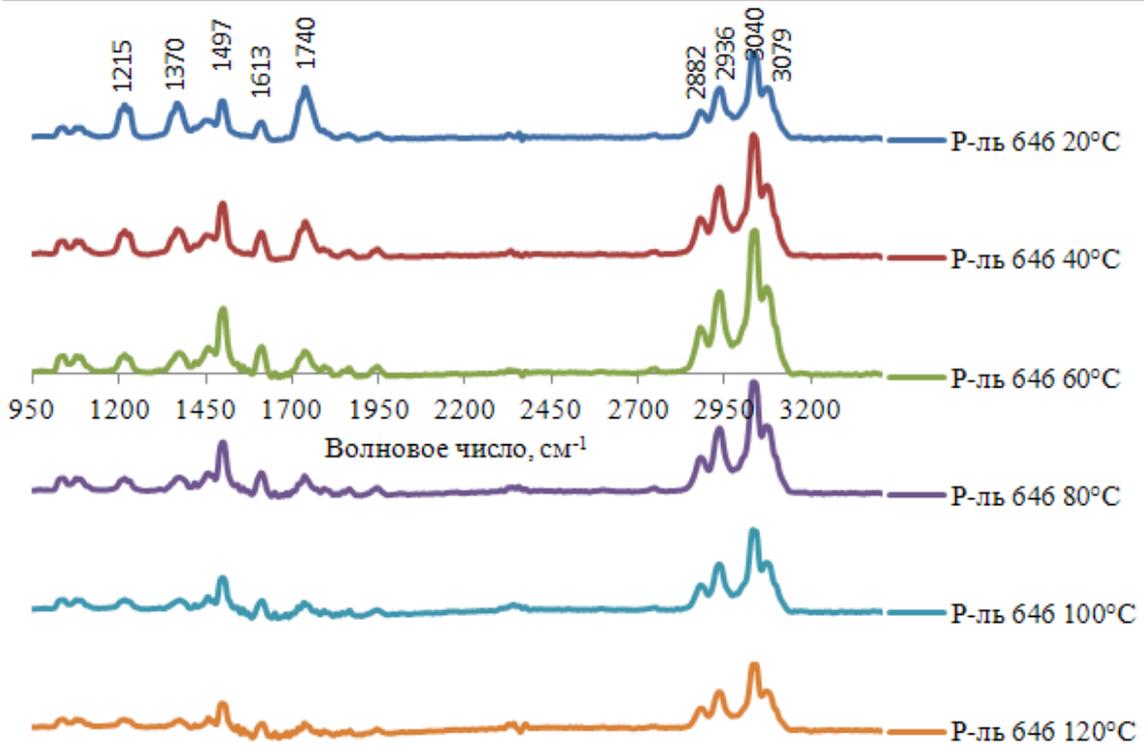


Рисунок 27 – Сводная диаграмма ИК-спектров паровой фазы растворителя 646, прокаченного через сорбент Silicagel L 40/100 для хроматографии

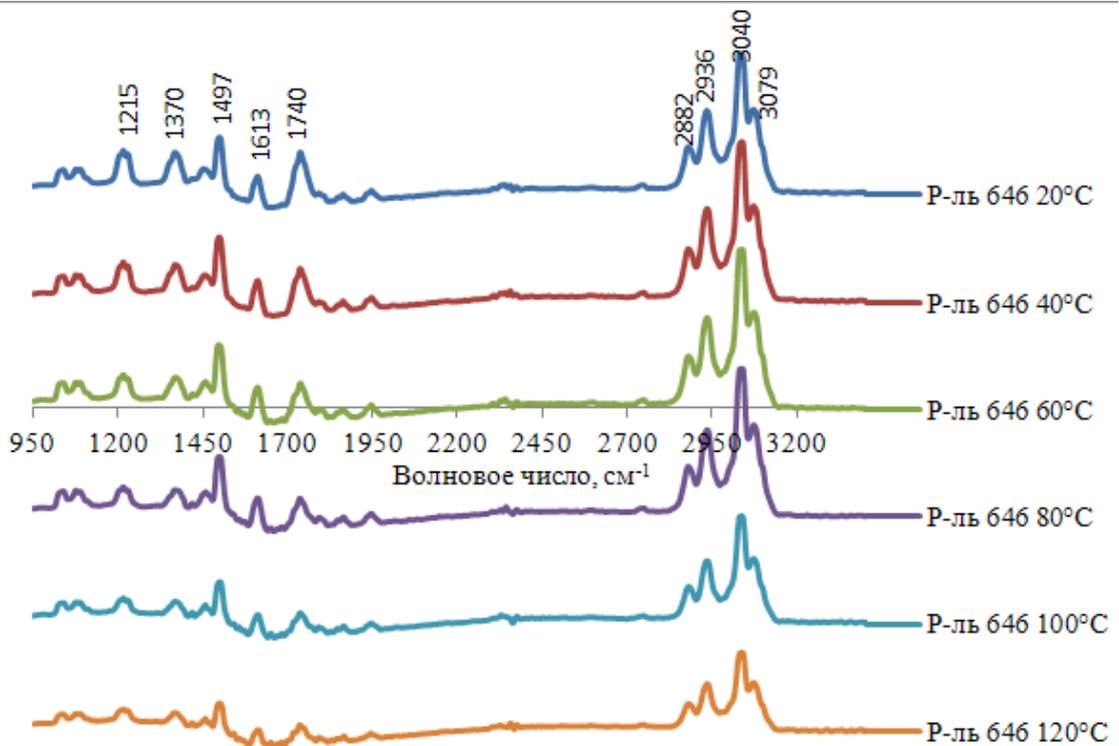


Рисунок 28 – Сводная диаграмма ИК-спектров паровой фазы растворителя 646, прокаченного через сорбент Инертон супер для хроматографии

Как видно из Рисунков 27-28 во всех случаях анализа растворителя 646 были выявлены 4 функциональные группировки: алифатическая, ароматическая, эфирная и карбонильная. При всём наблюдается преобладание интенсивностей алифатической и ароматической группировок над эфирной и карбонильной, при этом пики с максимальными интенсивностями относительно каждой из выявленных группировок с волновыми числами 3040 см^{-1} , 2936 см^{-1} , 1740 см^{-1} , 1215 см^{-1} были выбраны для оценки перераспределения группировок молекул в веществе относительно температуры нагрева образца и влияния селективной составляющей указанных выше адсорбентов.

Далее проводился анализ автомобильного бензина АИ-95. Методом ИК-спектроскопии было установлено наличие трёх функциональных группировок (Рисунок 29). В фингерпринтной области полосы поглощения 1100 см^{-1} , 1211 см^{-1} принадлежат эфирной группировке, 1381 см^{-1} , 1470 см^{-1} деформационным колебаниям алифатической группировке, 2882 см^{-1} , 2936 см^{-1} , 2967 см^{-1} валентным колебаниям алифатической группировке. Также полоса поглощения 3032 см^{-1} принадлежит ароматической группировке. По мере увеличения температуры образца повышается содержание ароматической группировки, в то время как содержание алифатической и эфирной группировок понижается. После сорбции при 40°C начинается уменьшение интенсивностей всех полос поглощения, из-за влияния сорбента.

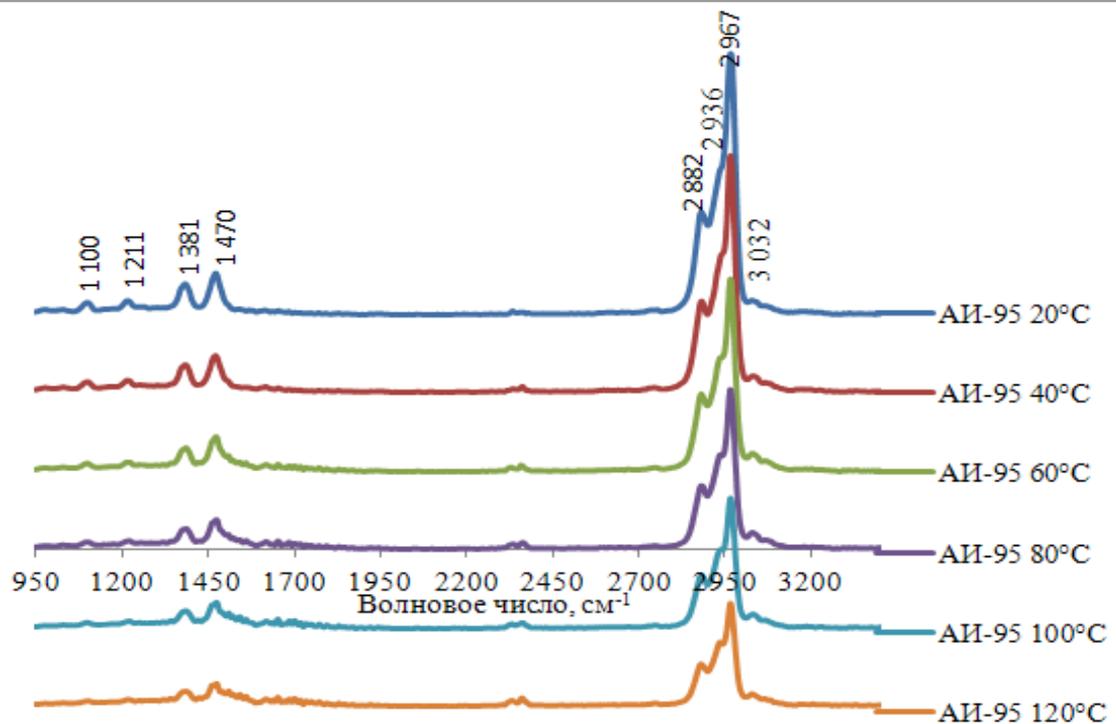


Рисунок 29 – Сводная диаграмма ИК-спектров паровой фазы бензина АИ-95, прокаченного через сорбент уголь для гемодиализа

На Рисунке 30 представлена сводная диаграмма ИК-спектров паровой фазы бензина АИ-95 прокаченного через сорбент Silicagel L 40/100. В фингерпринтной области полосы поглощения 1100 см^{-1} , 1211 см^{-1} принадлежат эфирной группировке, 1381 см^{-1} , 1470 см^{-1} деформационным колебаниям алифатической группировке, 2882 см^{-1} , 2936 см^{-1} , 2967 см^{-1} валентным колебаниям алифатической группировке. Также полоса поглощения 3032 см^{-1} принадлежит ароматической группировке. По мере увеличения температуры образца повышается содержание ароматической группировки, в то время как содержание алифатической и эфирной группировок понижается. После сорбции при 40°C начинается уменьшение интенсивностей всех полос поглощения, из-за влияния сорбента.

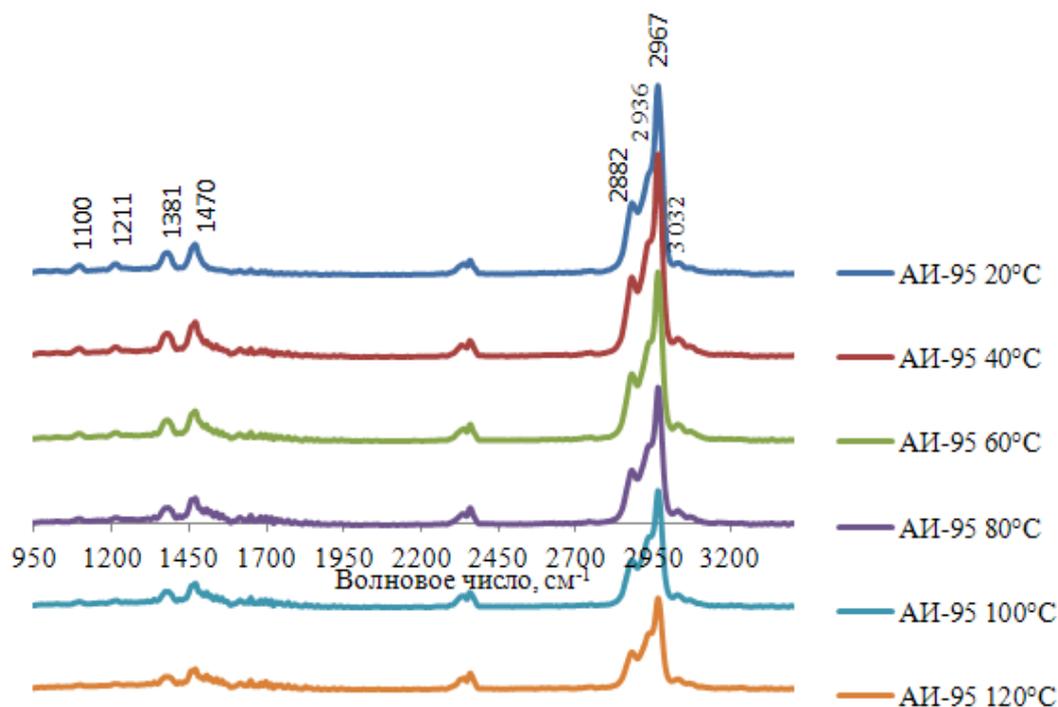


Рисунок 30 – Сводная диаграмма ИК-спектров паровой фазы бензина АИ-95, прокаченного через сорбент Silicagel L 40/100

Далее пары бензина АИ-95 прокачивались через инертон супер для хроматографии (Рисунок 31). Как и в двух предыдущих случаях в анализе были обнаружены 3 функциональные группировки, которые воспроизводятся с теми же значениями волновых чисел.

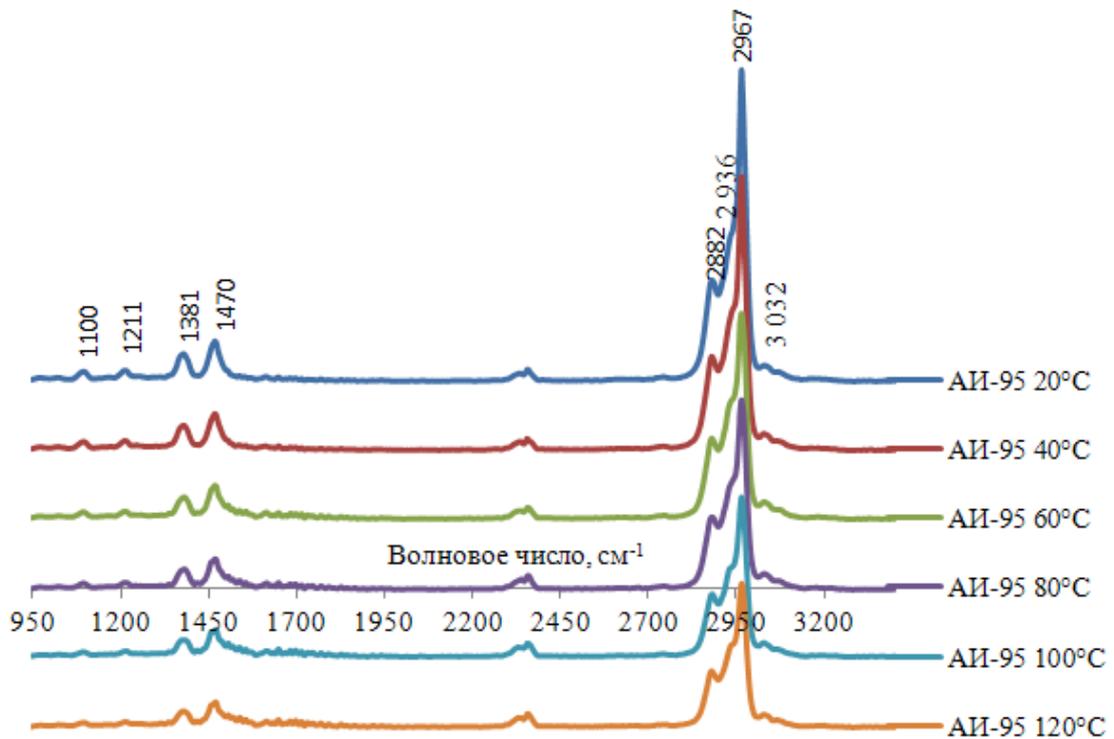


Рисунок 31 – Сводная диаграмма ИК-спектров паровой фазы бензина АИ-95 прокаченного через сорбент инертон супер для хроматографии

В отличие от растворителя 646 в бензине присутствуют 3 функциональные группировки, при этом наблюдается характерный пик-плечо при волновом числе 2936 см^{-1} . Говоря о сравнении бензина АИ-95 и растворителя 646 следует отметить, что ароматическая группировка проявляется при волновом числе 1613 см^{-1} , а также за 3000 см^{-1} , в то время как в бензине АИ-95 ароматика проявляется слабо и выходит на 3032 см^{-1} , т.е. ближе к дальней области спектра. В растворителе 646 помимо бензиновых группировок, обнаруживаются карбонильная группа с волновым числом 1740 см^{-1} .

Результаты, полученные при анализе керосина отображены на Рисунках 32-34. Как видно из сводных диаграмм интенсивность полос поглощения увеличивается с нагреванием образца. Максимумы в точках 2878 см^{-1} , 2932 см^{-1} , и 2967 см^{-1} отображают валентные колебания С–Н связей. Стоит отметить, что подобное увеличение интенсивности спектра наблюдается у ранее указанных образцов лишь до второй стадии адсорбции.

Явление постепенного увеличения интенсивности сигнала у керосина при повышении температуры образца, авторы связывают с наличием гомологического ряда алканов в составе керосина, также эффектом высвобождения газового пространства, при котором концентрация лёгких углеводородов становится меньше относительно тяжёлых, что создаёт условия для качественного перераспределения компонентов.

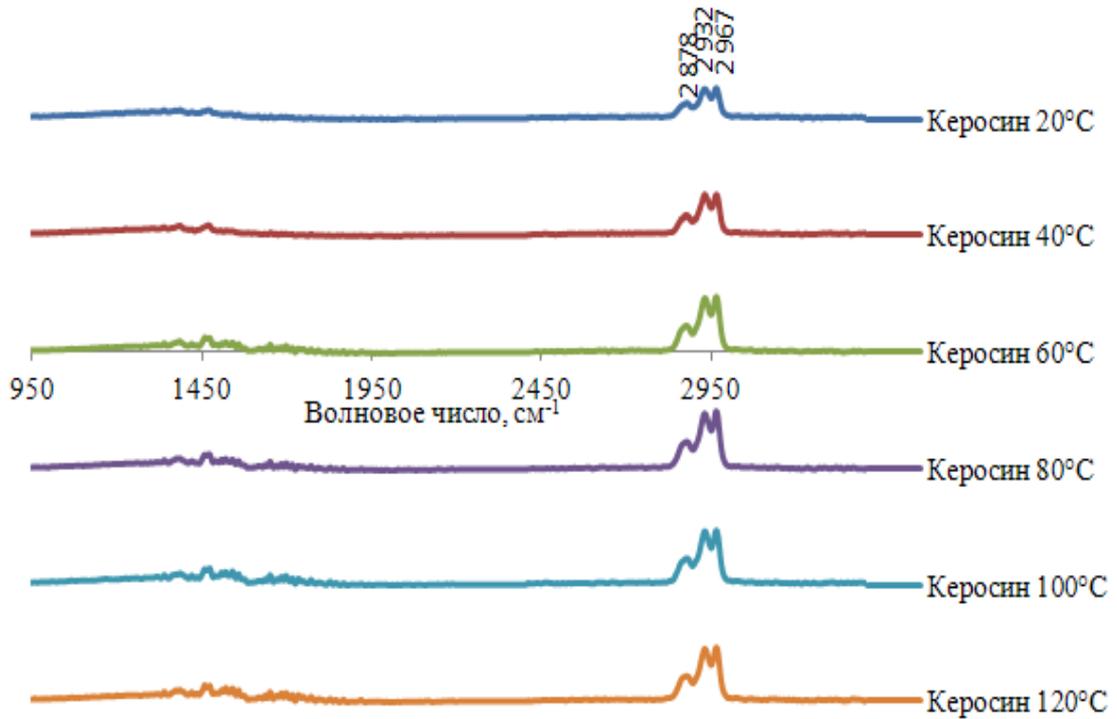


Рисунок 32 – Сводная диаграмма ИК-спектров паровой фазы керосина прокаченного через сорбент уголь для гемодиализа

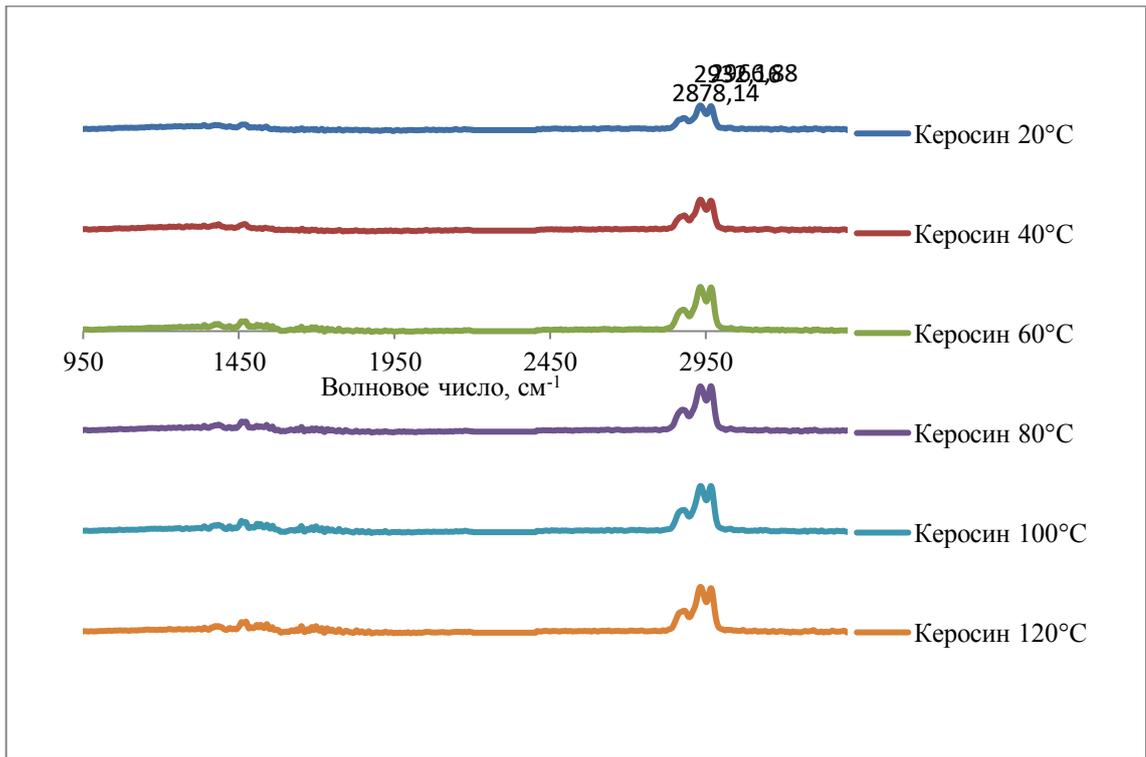


Рисунок 33 – Сводная диаграмма ИК-спектров паровой фазы керосина, прокаченного через сорбент Silicagel L 40/100

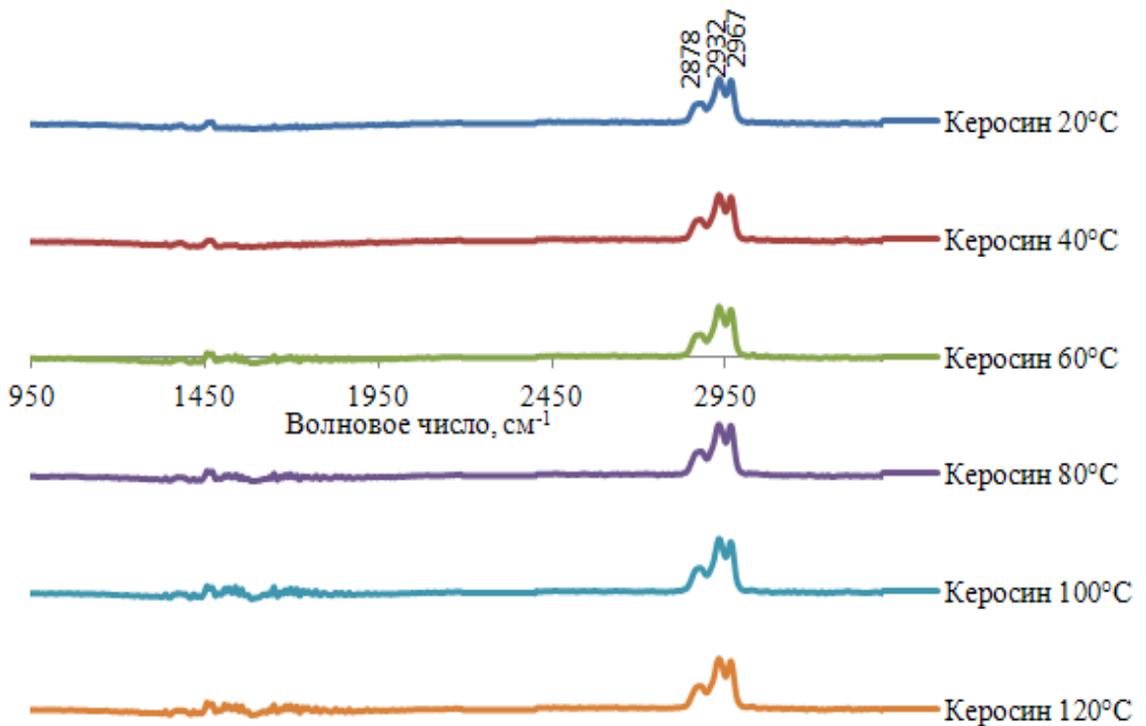


Рисунок 34 – Сводная диаграмма ИК-спектров паровой фазы керосина, прокаченного через сорбент инертон супер для хроматографии

По сравнению с валентными колебаниями связей алифатической группировки в диагностических областях образцов бензина АИ-95, растворителя 646 интенсивность колебаний данной функциональной группировки является слабой, при этом полоса 2932 см^{-1} более явно выражена, чем 2967 см^{-1} . При сравнении ИК-спектров паровой фазы керосина прокаченного через различные сорбенты качественных различий не выявлено.

Методом циркуляционного парофазного анализа в сочетании с инфракрасной спектроскопией были определены функциональные группировки, содержащиеся в составах автомобильного бензина АИ-95, растворителя 646 и керосине, в диапазоне температур от 20°C до 120°C на сорбентах уголь для гемодиализа, Silicagel L 40/100, инертон супер для хроматографии.

2.3 Парофазный анализ в сочетании с газожидкостной хроматографией

Применение спектральных и оптических методов позволяет исследователю решать задачи диагностики объектов, обнаруженных на месте происшествия. В свою очередь ключевым значением для формулировки правильных и точных выводов служит решение идентификационной задачи. Как было отмечено ранее, наиболее распространёнными спектральными методами являются ИК и УФ спектроскопии. Однако при их помощи невозможно установление компонентного состава горючих жидкостей.

Для более детального исследования объектов применяются хроматографические методы. Широкое распространение получила газожидкостная хроматография с пламенно-ионизационной системой детектирования. На основе полученных данных современные ученые посвящают свои работы изучению изменений компонентного состава горючих жидкостей от различных физических и химических воздействий [104-106] с целью их дальнейшей идентификации и диагностики [107-113]. Решение задач диагностики и идентификации может быть как численным, так и визуальным, путём сопоставления типового графического изображения (арбитражной пробы) с

изображением аналита. Такие графические изображения (хроматограммы, спектры, дериватограммы и т.д.) объединяют в совокупности называемыми базами данных, подробнее с которыми можно ознакомиться в специальной литературе [114-115].

Главное различие отечественных и зарубежных разработок в области хроматографии, состоит в детектирующих системах, применяемых при анализе горючих жидкостей. Дело в том, что отечественные исследования проводятся на хроматографах с пламенно-ионизационной системой детектирования, в то время как зарубежом принято применение масс-спектрометрии. Кратко остановимся на каждой из систем.

Работа пламенно-ионизационного детектора основана на регистрации увеличения электропроводности водородного пламени, при попадании в него небольшого количества вещества. Сигнал ПИД прямо пропорционален количеству атомов углерода в анализе. Достоинствами такой системы детектирования является высокая чувствительность, стабильность сигнала, селективность к основным классам соединений, таких как альдегиды, кетоны, ароматические углеводороды, хлоруглеводороды, спирты, фенолы.

Масс-спектрометрия выступает самостоятельным физико-химическим методом анализа, заключающаяся в ионизации образца с последующей регистрацией массы ионов. Анализируемое вещество может поступать в масс-спектрометр в ходе хроматографического разделения, гибридизация методов получила название хромато-масс-спектрометрия. В настоящее время хромато-масс-спектрометрия является наиболее широко используемой разновидностью масс-спектрометрии [116]. Сочетание хроматографического метода с масс-спектрометрией называется «хромато-масс-спектрометрия», обозначается как ГХ-МС (в англоязычной литературе GC-MS, т.е. gas chromatography-mass spectrometry). Достоинствами данного метода являются информативность, чувствительность, абсолютная селективность. Главным недостатком данного метода является высокая стоимость инструментария, необходимого для анализа. Возможность применения хромато-масс-спектрометрии закреплена в стандарте

ASTM [117] «Стандартный метод анализа остатков горючих жидкостей в экстрактах выгоревших образцов посредством хромато-масс-спектрометрии». В литературных источниках приведены данные по классификации [118], детектированию [119], идентификации [120] акселерантов.

Как было указано в предыдущей главе, пары образцов сдувались на различные сорбенты: активированный уголь, Silicagel L 40/100, Инертон супер для хроматографии. Для извлечения сорбированных компонентов применялся двухстадийный термодесорбер ТДС-1.

Принцип работы данного оборудования следующий: в объём термодесорбера загружается сорбционная стеклянная трубка, которая нагревается до 200 °С. Затем начинается этап десорбции, на котором трубка в течение 10 минут выдерживается при 200 °С, компоненты, извлеченные из сорбционной трубки, фокусируются в криоловушке, температура которой составляет минус 10°С. После этого ловушка нагревается до 250 °С и анализируемые компоненты направляются в колонку хроматографа, далее трубка очищается при 280°С.

Исследование образцов проводилось на газожидкостном хроматографе Хроматэк Кристалл 5000.1 с капиллярной колонкой фирмы Zebron Zb-50. Длина колонки 30 метров, толщина внутреннего слоя 0,25 мм, диаметр колонки 0,25 мм, неподвижная фаза 50%-фенил-50%-диметилполисилоксан, товарное название OV-101, система детектирования ПИД, газ-носитель азот.

Температурный режим для колонки хроматографа: начальная температура 40°С, выдержка колонки в течение 5 минут при 40°С затем нагрев со скоростью 4°С/мин до 280°С. Общее время анализа 65 минут. Деление потока 1/400.

В качестве референтной пробы применялась смесь аренов-алканов. Хроматограмма данной смеси представлена на Рисунке 35. Смесь содержит нормальные алканы C₅–C₁₄, различные изомеры триметилбензола, ксилола, толуол, бензол, пропил этилбензолы. Такой состав стандарта подобран эмпирическим путём. Количественным критерием выступает площадь под пиком S_i измеряемая в единицах. Для определения коэффициентов перераспределения

были выбраны относительные площади пиков, которые рассчитываются по формуле:

$$S_{\text{отн}i} = \frac{S_i}{\sum_1^k S_i} 100, \text{ где} \quad (8)$$

S_i – площадь пика, ед; \sum – оператор суммы, 100 – переводной коэффициент для получения результата в %; $S_{\text{отн}i}$ – относительная площадь искомого пика, ед.

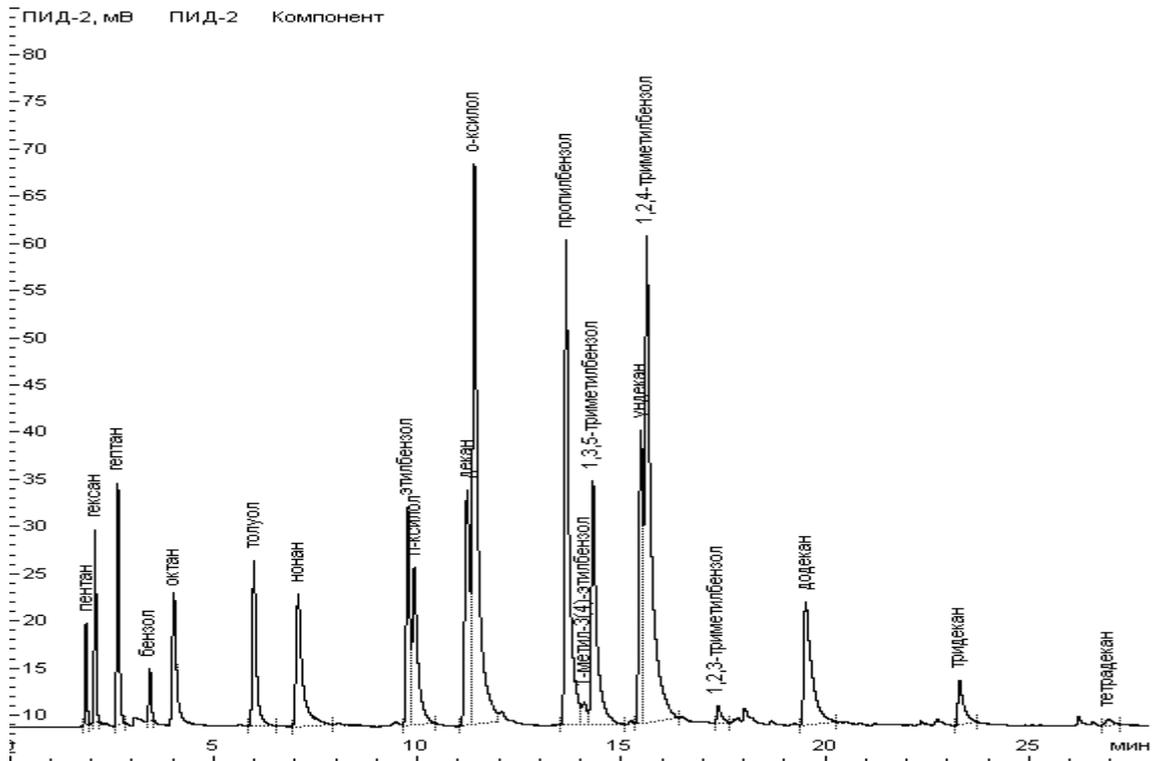


Рисунок 35 – Хроматограмма смеси аренов-алканов

В Таблице 3 приведен индивидуальный углеводородный состав смеси аренов-алканов.

Таблица 3 – Индивидуальный углеводородный состав смеси аренов-алканов

Компонент	S_i , ед.	$S_{отн_i}$, %
пентан	34	1,1
гексан	68	2,1
гептан	109	3,4
бензол	23	0,7
октан	9	0,3
толуол	120	3,7
нонан	156	4,8
этилбензол	136	4,2
п-ксилол	155	4,8
декан	197	6,1
о-ксилол	553	17,1
пропилбензол	401	12,4
1-метил-3(4)- этилбензол	21	0,6
1,3,5-триметилбензол	245	7,4
ундекан	205	6,3
1,2,4-триметилбензол	559	17,3
1,2,3-триметилбензол	14	0,4
додекан	178	5,5
тридекан	47	1,5
тетрадекан	7	0,2

На Рисунке 36 представлена хроматограмма растворителя, на которой видно, что растворитель 646 содержит в своём составе гомологический ряд алканов от C_8 до C_{14} , представителя ароматической группы толуол, производные углеводородов этилацетат и простейший кетон – ацетон. Аналогичные результаты получены при анализе образца методом ИК-спектроскопии в которой были выявлен тот же набор функциональных группировок алифатическая, ароматическая, карбонильная, эфирная.

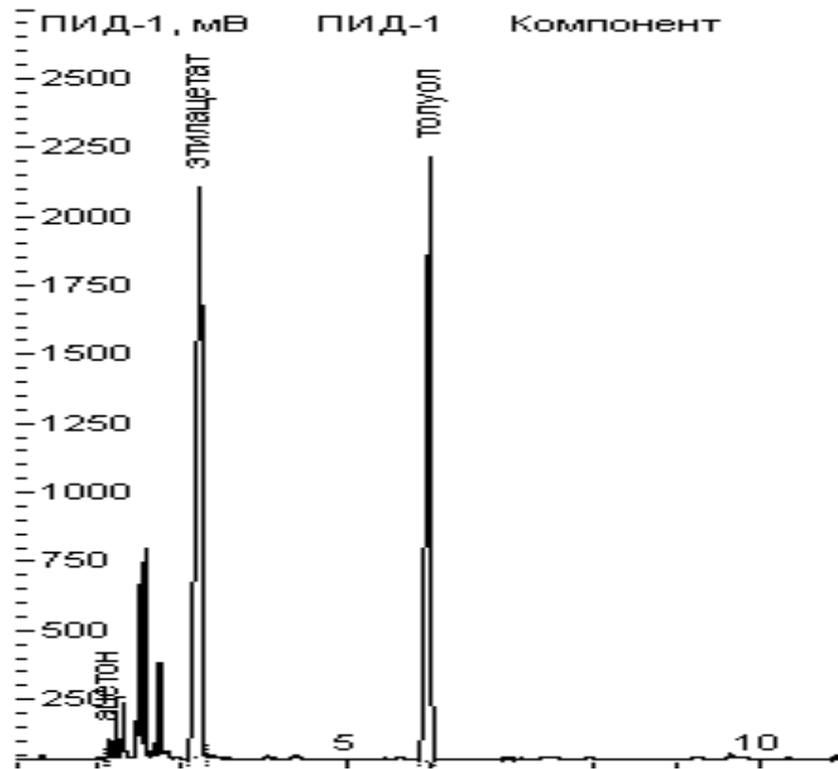


Рисунок 36 – Хроматограмма растворителя 646

В Таблице 4 приведен индивидуальный углеводородный состав растворителя 646.

Таблица 4 – Индивидуальный углеводородный состав растворителя 646

Компонент	S_i , ед	$S_{отн_i}$, %
ацетон	82	0,4
этилацетат	9859	50,7
толуол	9207	47,3

На Рисунке 37 представлена хроматограмма автомобильного бензина АИ-95. В составе бензина содержится 25 компонента, принадлежащих к трём группам: ароматические соединения, алканы, эфир. В отличие от растворителя алифатическая группировка помимо нормальных соединений C_8-C_{14} дополнительно представлена алканами C_5-C_7 . Так же как и в растворителе содержится толуол, однако содержание ароматики дополнено бензолом, орто-, мета-, пара-ксилолами, различными изомерами этилбензола, метилбензола, также триметилбензола и тетраметилбензола. Для повышения октанового числа в

составах бензина применяется кислородсодержащее соединение трет-бутилметилэфир.

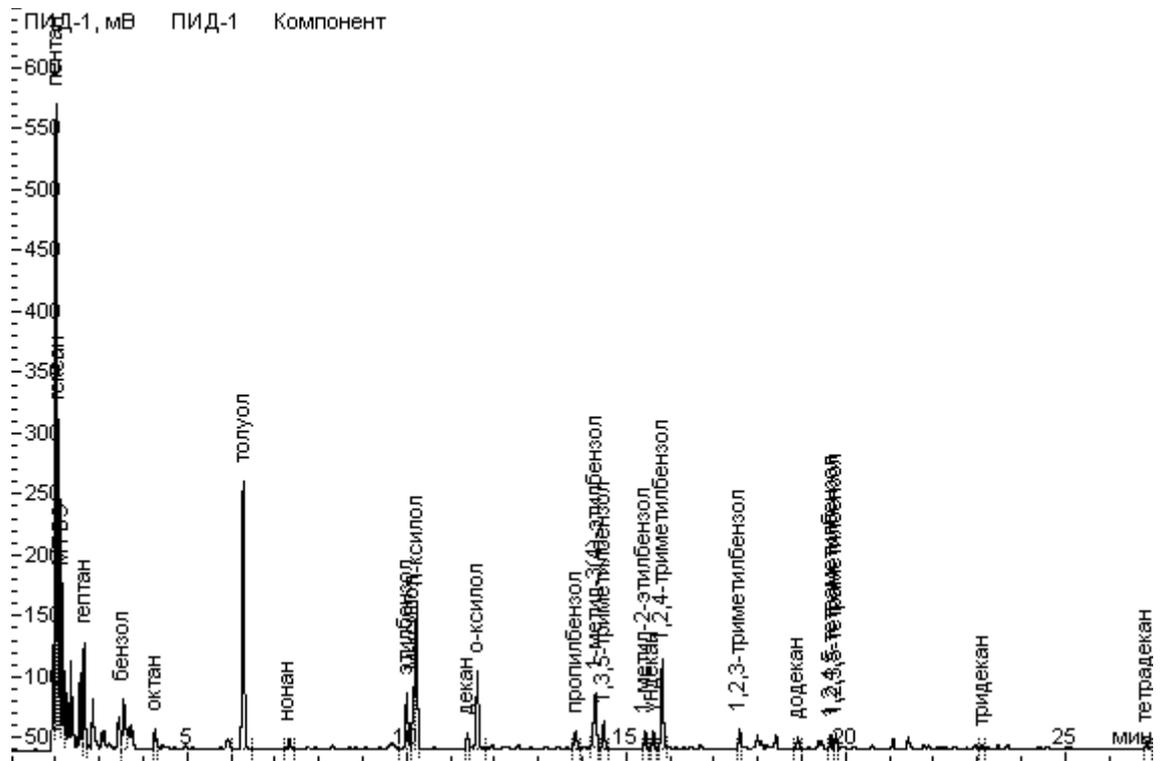


Рисунок 37 – Хроматограмма бензина АИ-95

В Таблице 5 приведен индивидуальный углеводородный состав автомобильного бензина АИ-95.

Таблица 5 – Индивидуальный углеводородный состав бензина АИ-95

Компонент	S_i , ед.	$S_{отнi}$, %
пентан	763	17,5
гексан	419	9,6
МТБЭ	196	5,7
гептан	253	5,8
бензол	170	3,9
октан	53	1,2
толуол	772	17,7
нонан	31	0,7
этилбензол	169	3,9
м-ксилол	157	3,6
п-ксилол	416	9,5
декан	42	1,0
о-ксилол	244	5,6
пропилбензол	57	1,3
1-метил-3(4)-этилбензол	208	4,8
1,3,5-триметилбензол	74	1,7
1-метил-2-этилбензол	50	1,1
ундекан	44	1,0
1,2,4-триметилбензол	250	5,7
1,2,3-триметилбензол	50	1,1
додекан	32	0,7
1,2,4,5-тетраметилбензол	37	0,8
1,2,3,5-тетраметилбензол	42	1,0
тридекан	11	0,3
тетрадекан	26	0,6

На Рисунке 38 представлена хроматограмма керосина осветительного. В своём составе данный образец содержит гомологический ряд алканов от нонана C_9 до тридекана C_{13} . Необходимо отметить симметрию пиков данного соединения относительно ундекана C_{11} .

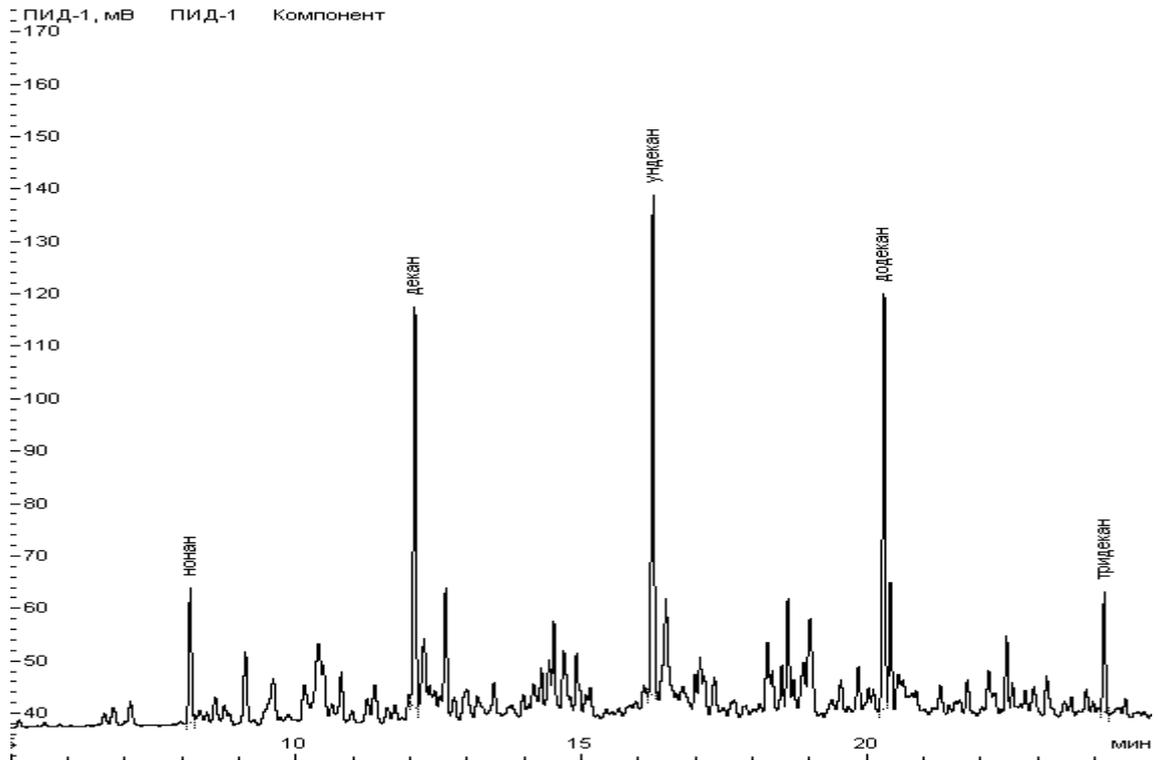


Рисунок 38 – Хроматограмма керосина осветительного

В Таблице 6 приведен индивидуальный углеводородный состав керосина осветительного.

Таблица 6 – Индивидуальный углеводородный состав керосина осветительного

Компонент	S_i , ед.	$Soth_i$, %
нонан	85	8,9
декан	244	25,7
ундекан	297	31,3
додекан	253	26,6
тридекан	71	7,5

После исследования конденсированных образцов проводился анализ паровой фазы объектов. На хлопчатобумажную ткань наносились указанные выше образцы, нагревались от 20°C до 120°C соответственно и прокачивались через стеклянную трубку с сорбентом. Далее сорбент помещался в термический двухстадийный десорбер ТДС-1. Работа термодесорбера осуществляется по схеме десорбция – анализ – очистка трубки. Десорбция длится 10 минут при нагретой трубки с сорбентом до 200°C и охлажденной криоловушке до минус 10°C. После окончания десорбции начинается анализ, при котором криоловушка нагревается

до 250°C со скоростью нагрева 1500°C/мин и компоненты поступают в колонку хроматографа, трубка очищается при 280°C. Результаты полученные на термодесорбере представлены на Рисунках 39-59.

Как видно из Рисунков 39-41 в паровой фазе над растворителем 646 находятся 3 компонента: ацетон, этилацетат, толуол. По сравнению с конденсированной фазой в газовой фазе при 20°C преимущественно находятся лёгкие компоненты с меньшими температурами кипения. Постепенный нагрев образца с продолжением прокачивания паров приводит к перераспределению компонентов, которое заключается в увеличении концентрации компонентов с меньшими давлениями насыщенных паров. Стоит отметить количественное превалирование толуола относительно других компонентов. Этилацетат практически не регистрируется системой детектирования. Это объясняется низкой селективностью сорбента по отношению к эфирной группировке.

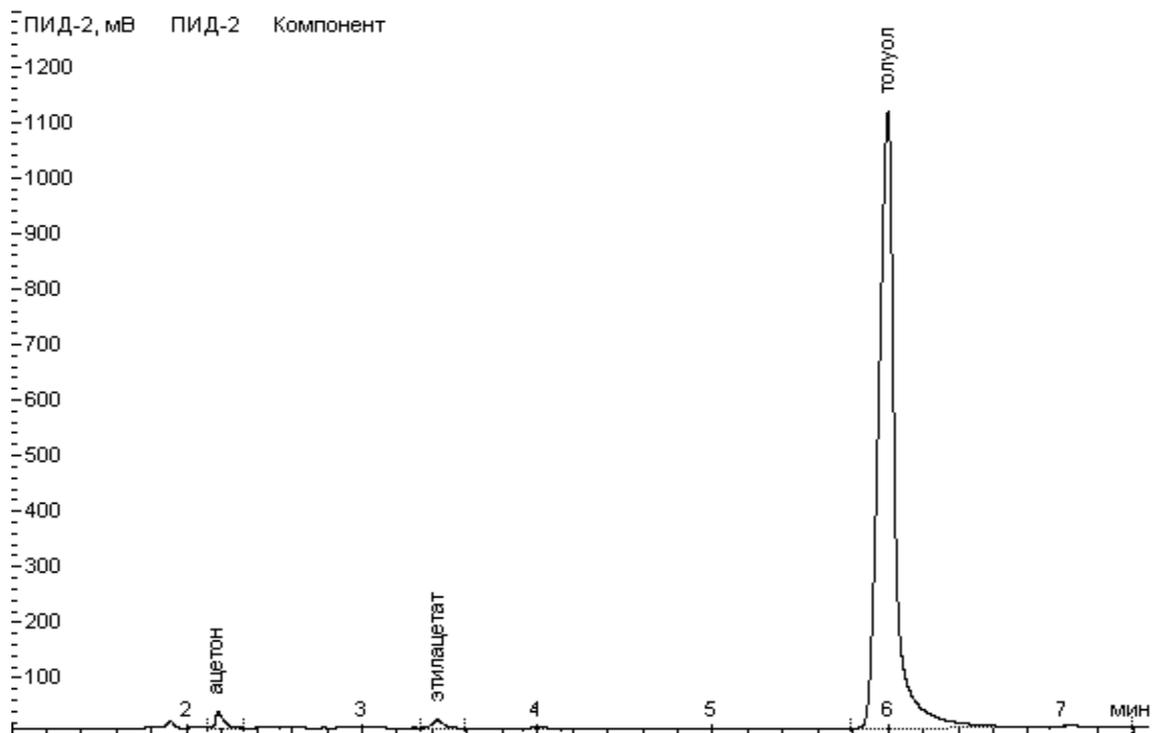


Рисунок 39 – Хроматограмма паровой фазы растворителя 646 при 20°C, сорбент – уголь для гемодиализа

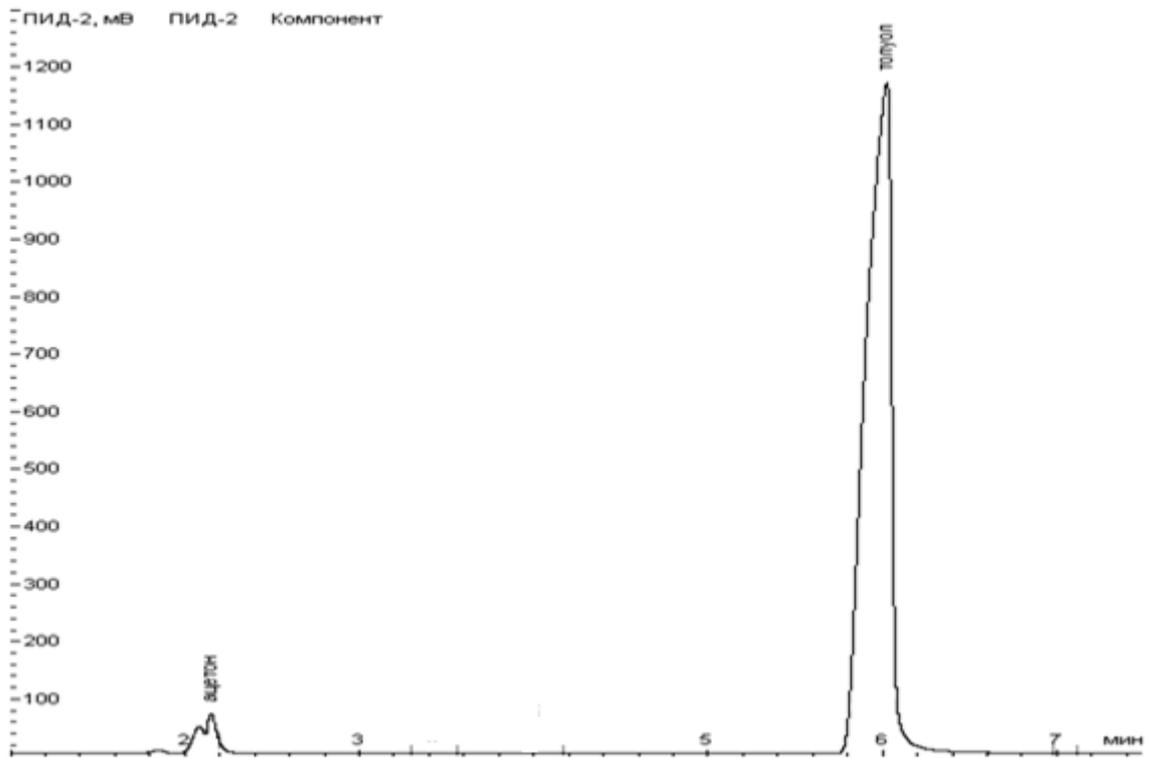


Рисунок 40 – Хроматограмма паровой фазы растворителя 646 при 60°C,
сорбент – уголь для гемодиализа

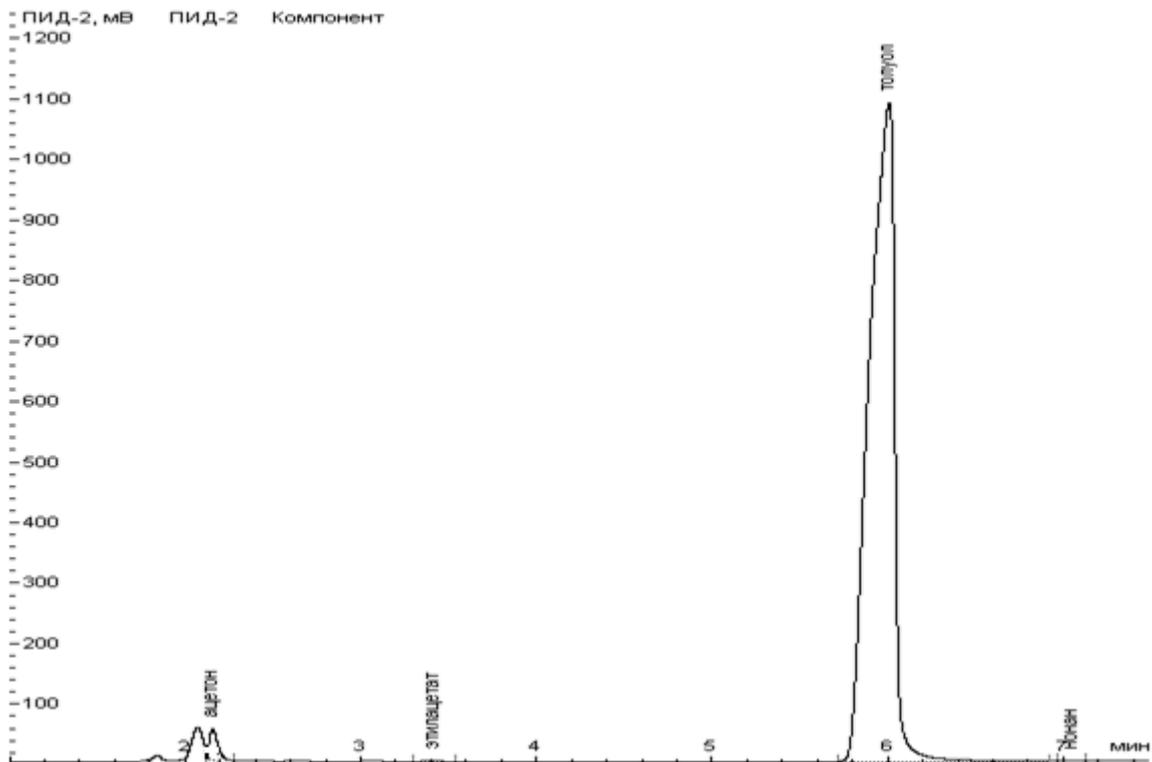


Рисунок 41 – Хроматограмма паровой фазы растворителя 646 при 120°C,
сорбент – уголь для гемодиализа

Далее проводилась сорбция паров растворителя 646 на сорбент Silicagel L 40/100 (Рисунки 42-44). В паровой фазе над растворителем 646 при 20°C было выявлено 2 компонента ацетон и толуол. После повышения температуры образца нонан не улавливается системой детектирования ввиду сорбции паров нонана силикагелем, также наблюдается уменьшение количества ацетона одновременно с увеличением толуола. Обнаружить в составе растворителя этилацетат силикагелем не удалось. С постепенным увеличением температуры увеличивается интенсивность сигнала.

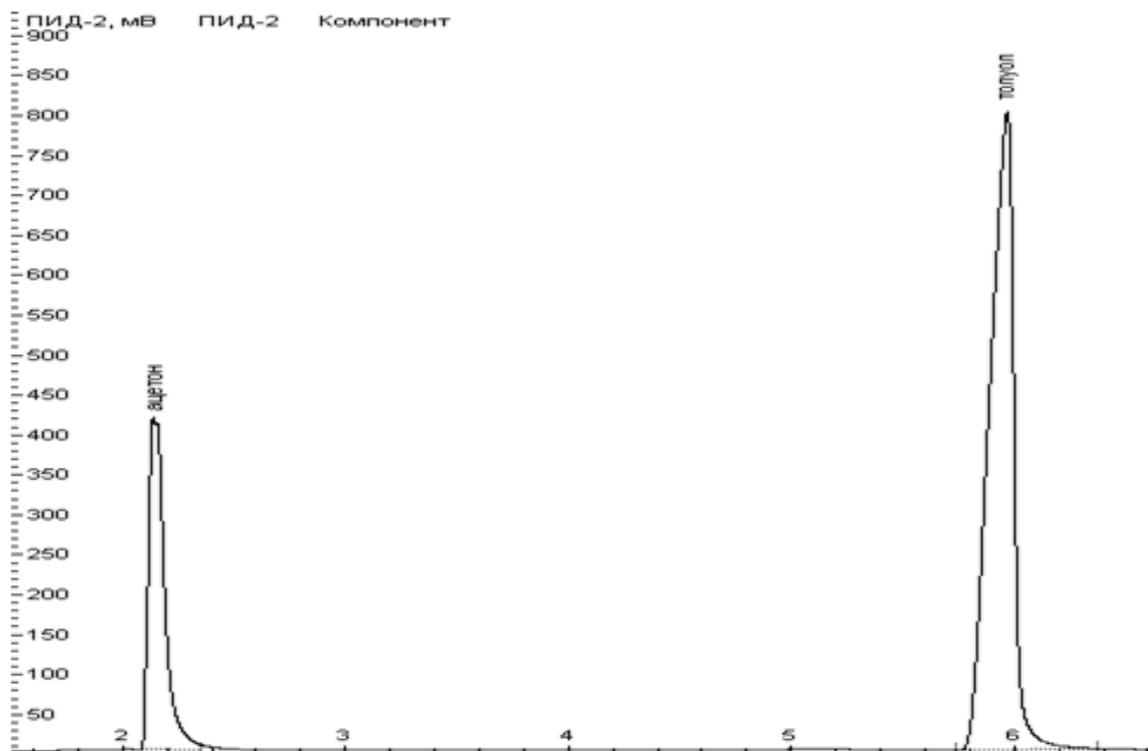


Рисунок 42 – Хроматограмма паровой фазы растворителя 646 при 20°C,
сорбент – Silicagel L 40/100

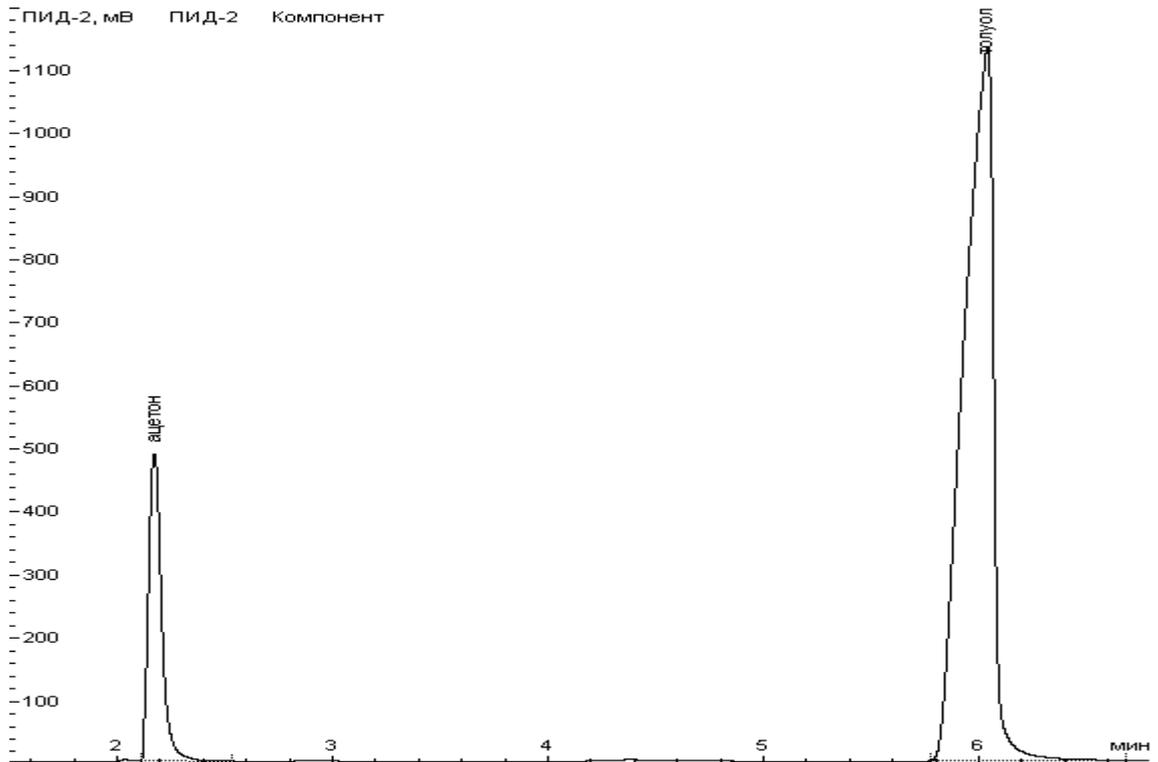


Рисунок 43 – Хроматограмма паровой фазы растворителя 646 при 60°C,
сорбент – Silicagel L 40/100

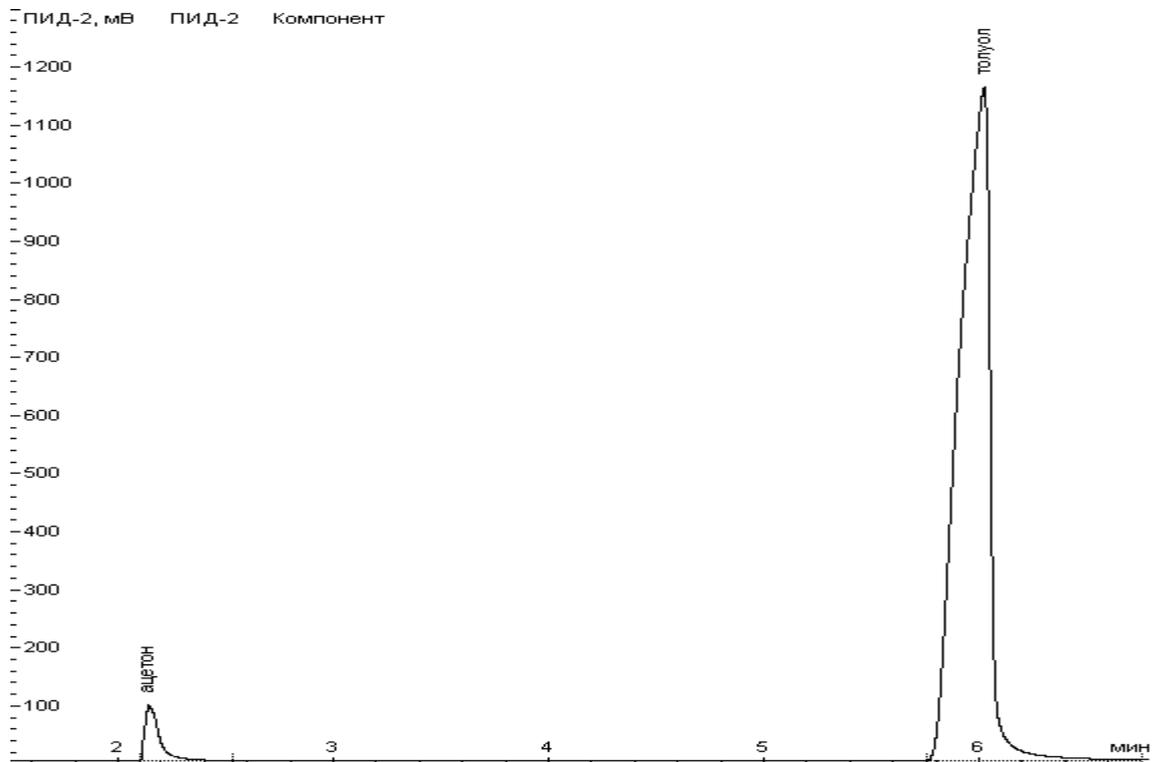


Рисунок 44 – Хроматограмма паровой фазы растворителя 646 при 120°C,
сорбент – Silicagel L 40/100

Хроматограммы паровой фазы растворителя сорбированного на сорбент инертон супер для хроматографии представлены на Рисунках 45-47. Как и в случае с силикагелем было выявлено два компонента ацетон и толуол. В тоже время на хроматограммах отсутствует этилацетат.

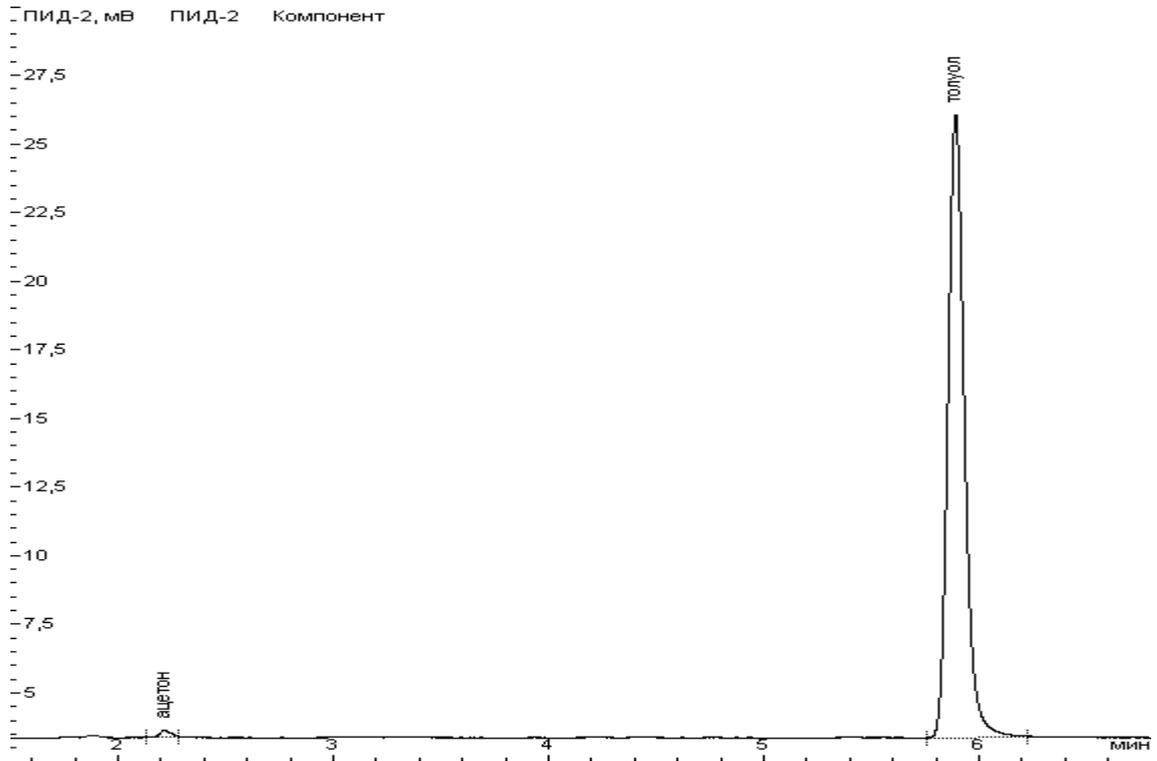


Рисунок 45 – Хроматограмма паровой фазы растворителя 646 при 20°C, сорбент – инертон супер для хроматографии

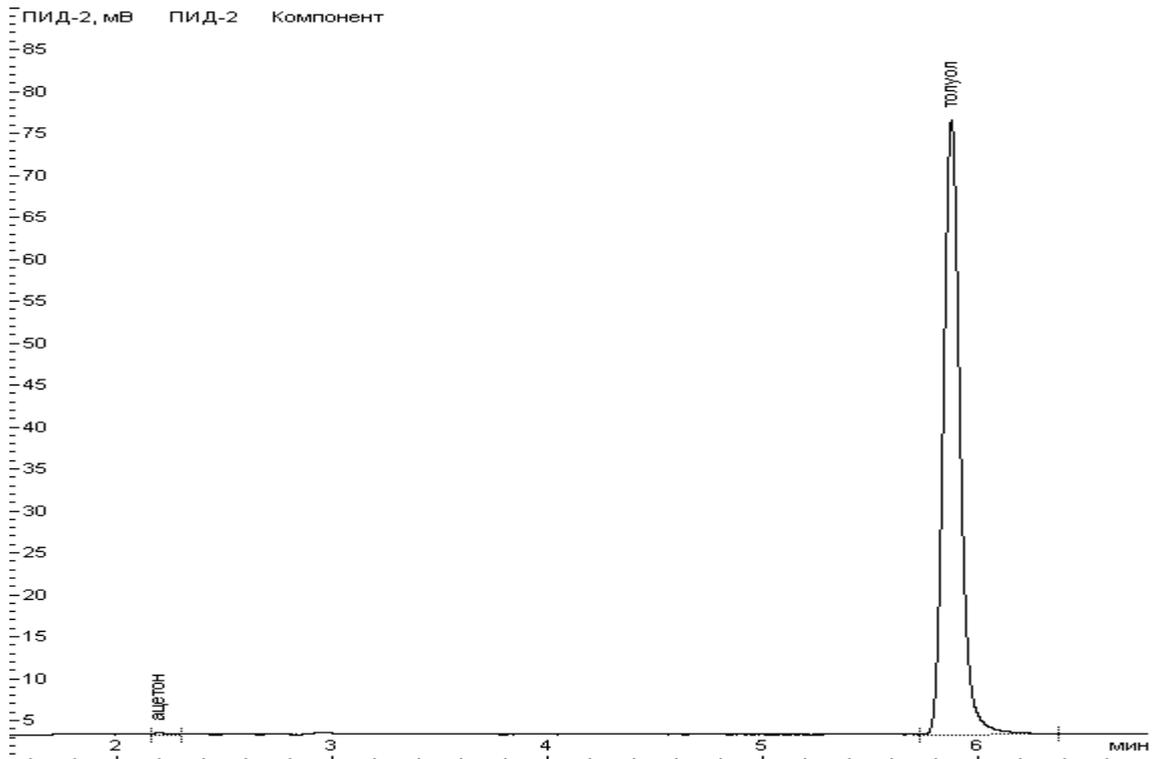


Рисунок 46 – Хроматограмма паровой фазы растворителя 646 при 60°C,
сорбент – инертон супер для хроматографии

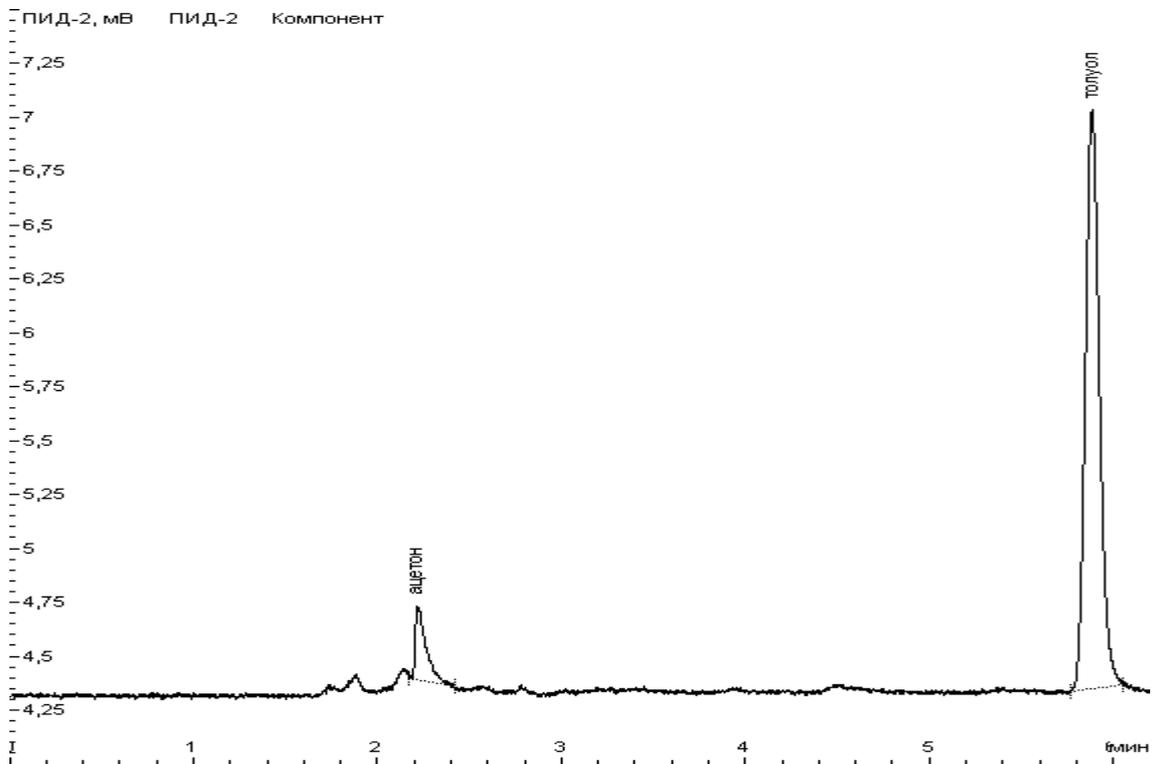


Рисунок 47 – Хроматограмма паровой фазы растворителя 646 при 120°C
сорбент – инертон супер для хроматографии

На Рисунках 48-50 представлены хроматограммы керосина осветительного сорбированного на инертон. По мере увеличения температуры образца увеличивается содержание тяжёлых компонентов, наблюдается качественное изменение состава, заключающееся в высвобождении додекана при температуре образца 120°C.

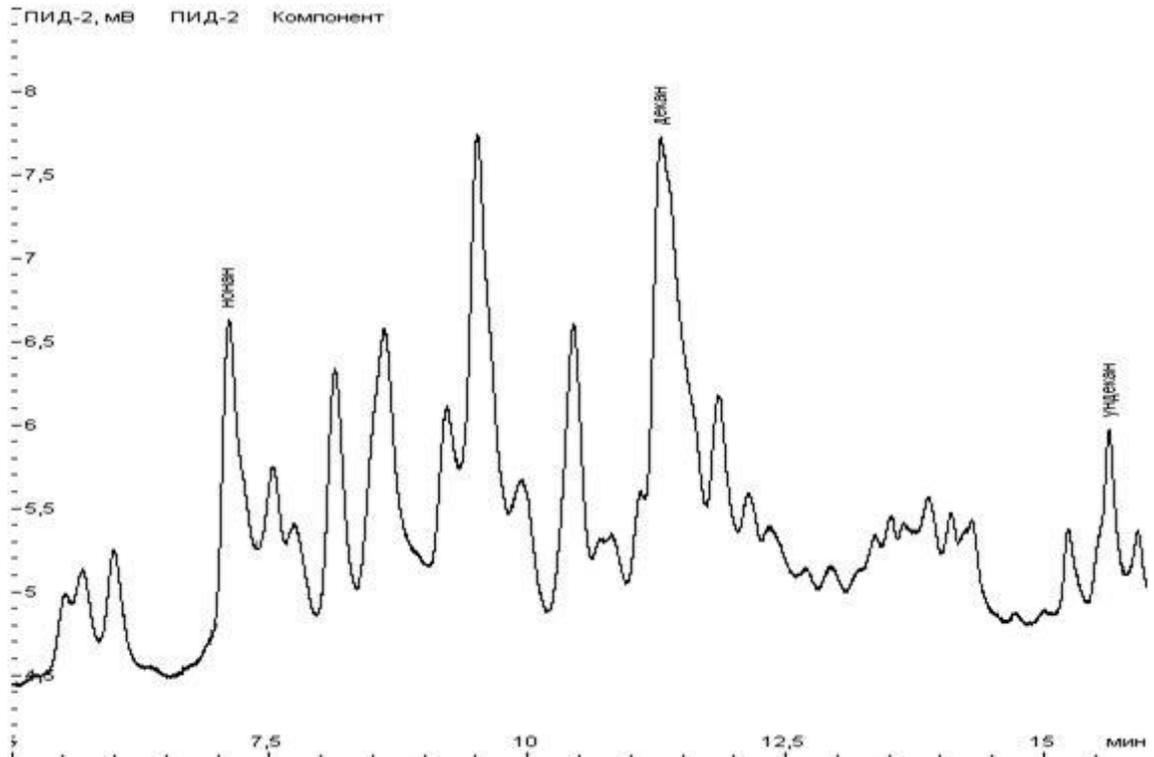


Рисунок 48 – Хроматограмма паровой фазы керосина АИ-95 при 20°C, сорбент – инертон супер для хроматографии

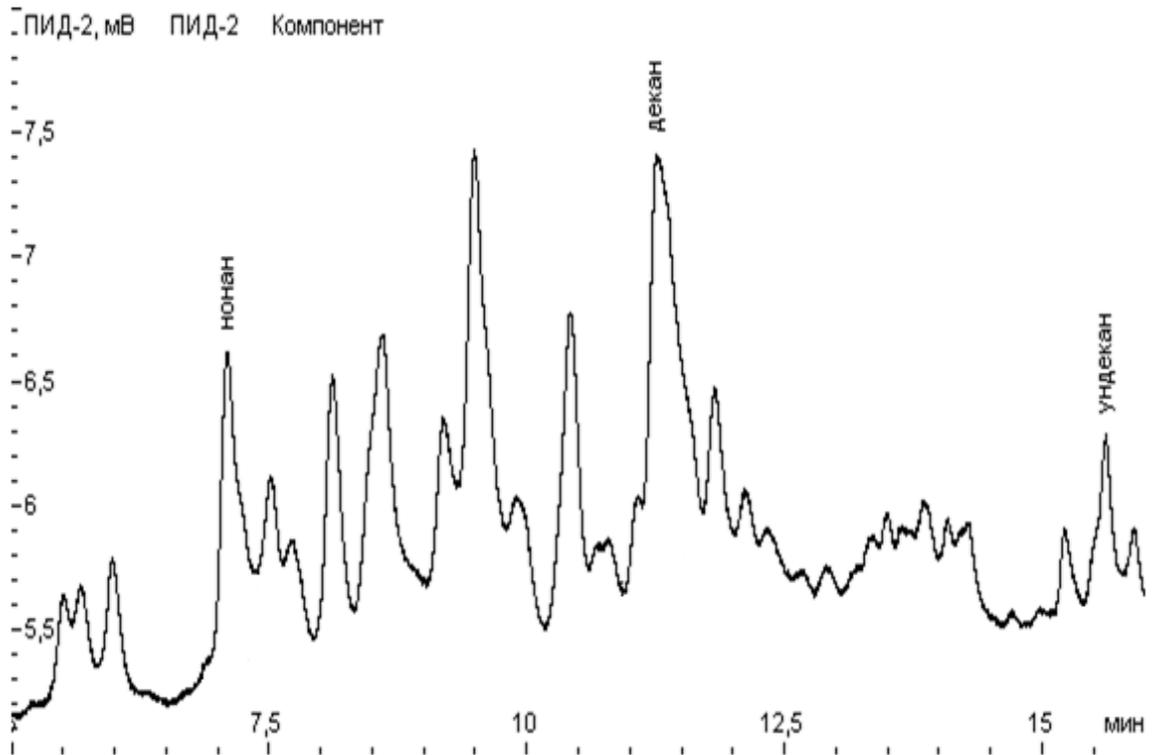


Рисунок 49 – Хроматограмма паровой фазы керосина АИ-95 при 60°C, сорбент – инертон супер для хроматографии

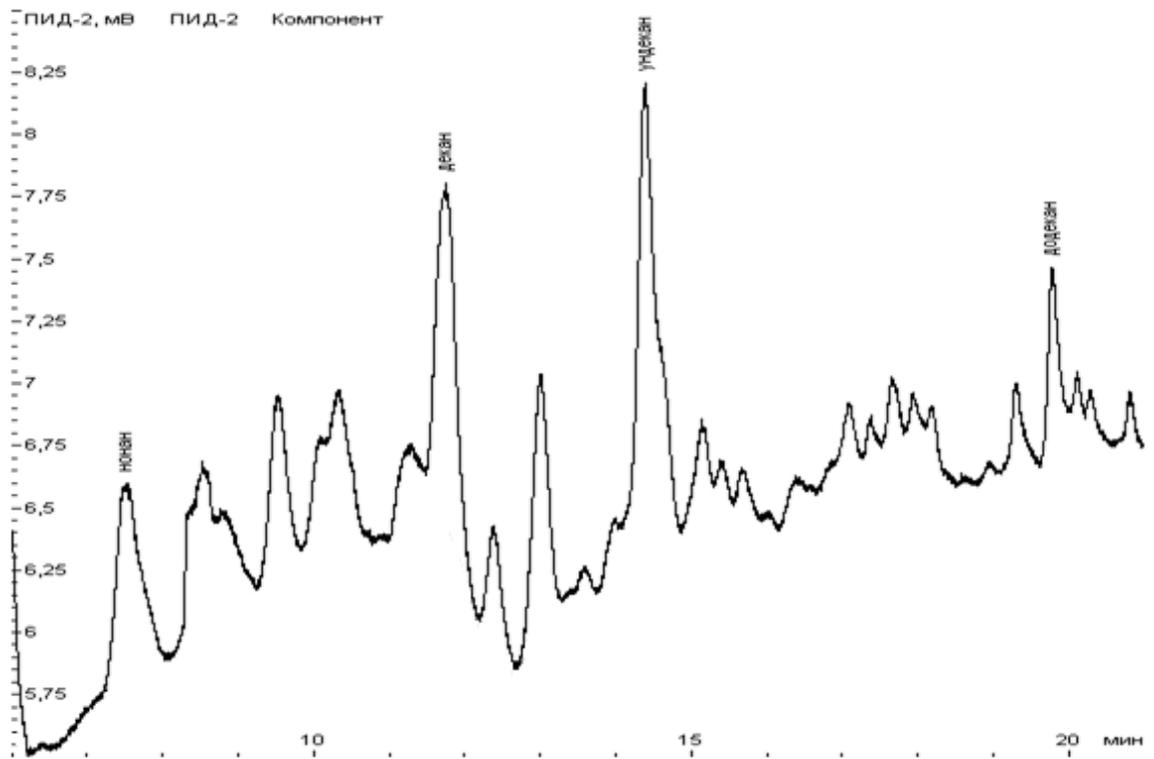


Рисунок 50 – Хроматограмма паровой фазы керосина АИ-95 при 120°C, сорбент – инертон супер для хроматографии

Хроматограммы паровой фазы бензина АИ-95 прокаченного через сорбент активированный уголь представлены на Рисунках 51-53. В паровой фазе бензина выявлены компоненты, принадлежащие алифатические соединения от C_5H_{12} до C_9H_{20} , ароматические соединения толуол, бензол, изомеры триметилбензола, этилбензол. При повышении температуры образца увеличивается содержание компонентов с более высокими температурами кипения. При температуре $120^{\circ}C$ дополнительно высвобождается компонент 1,2,3-триметилбензол.

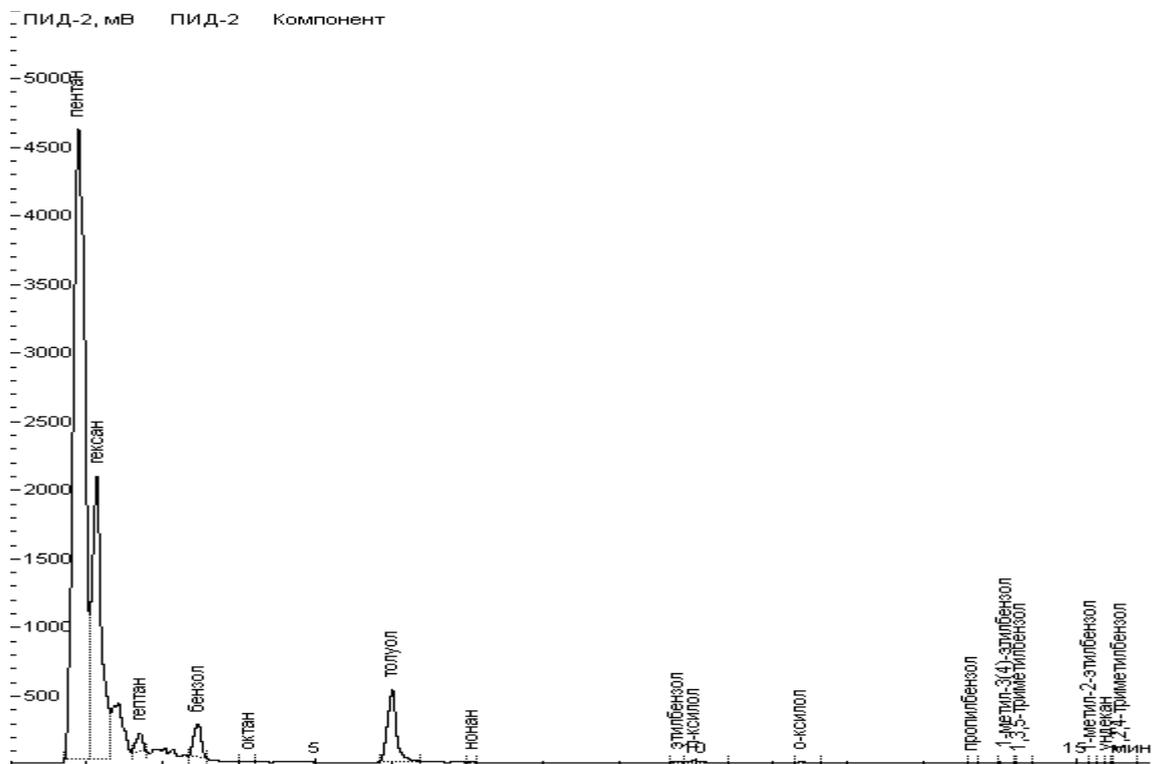


Рисунок 51 – Хроматограмма паровой фазы бензина АИ-95 при $20^{\circ}C$, сорбент – уголь для гемодиализа

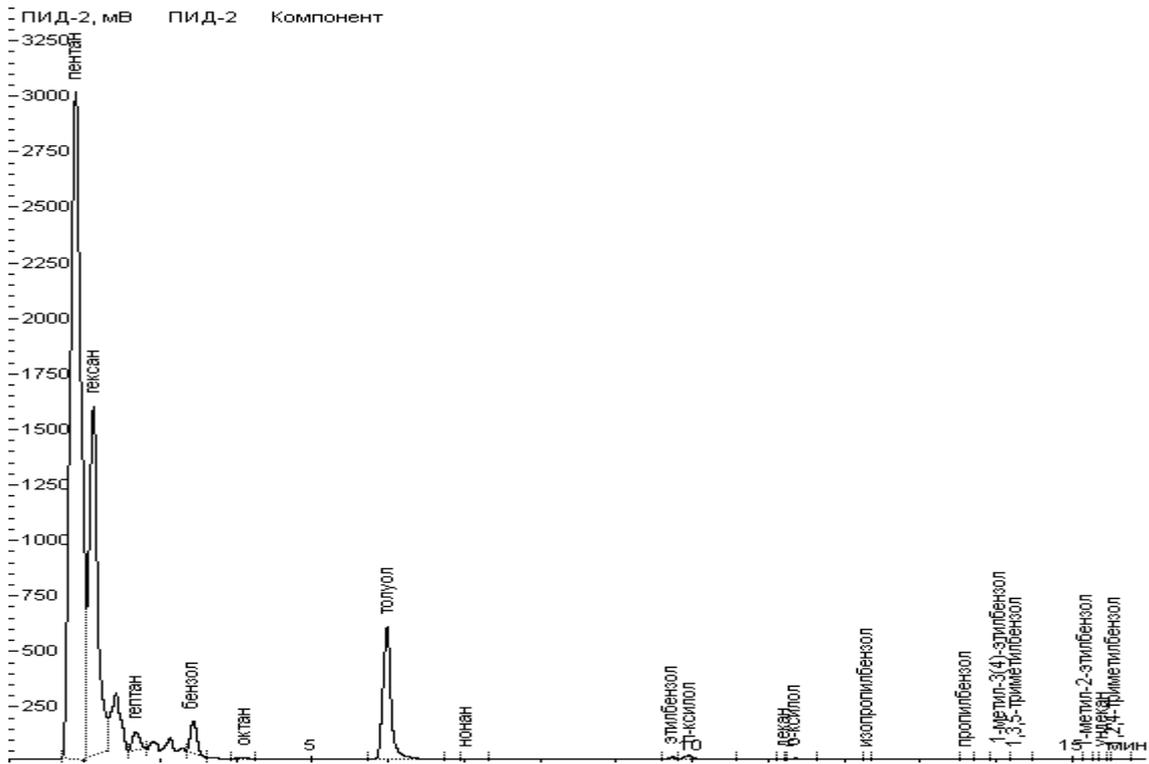


Рисунок 52 – Хроматограмма паровой фазы бензина АИ-95 при 60°С,
сорбент – уголь для гемодиализа

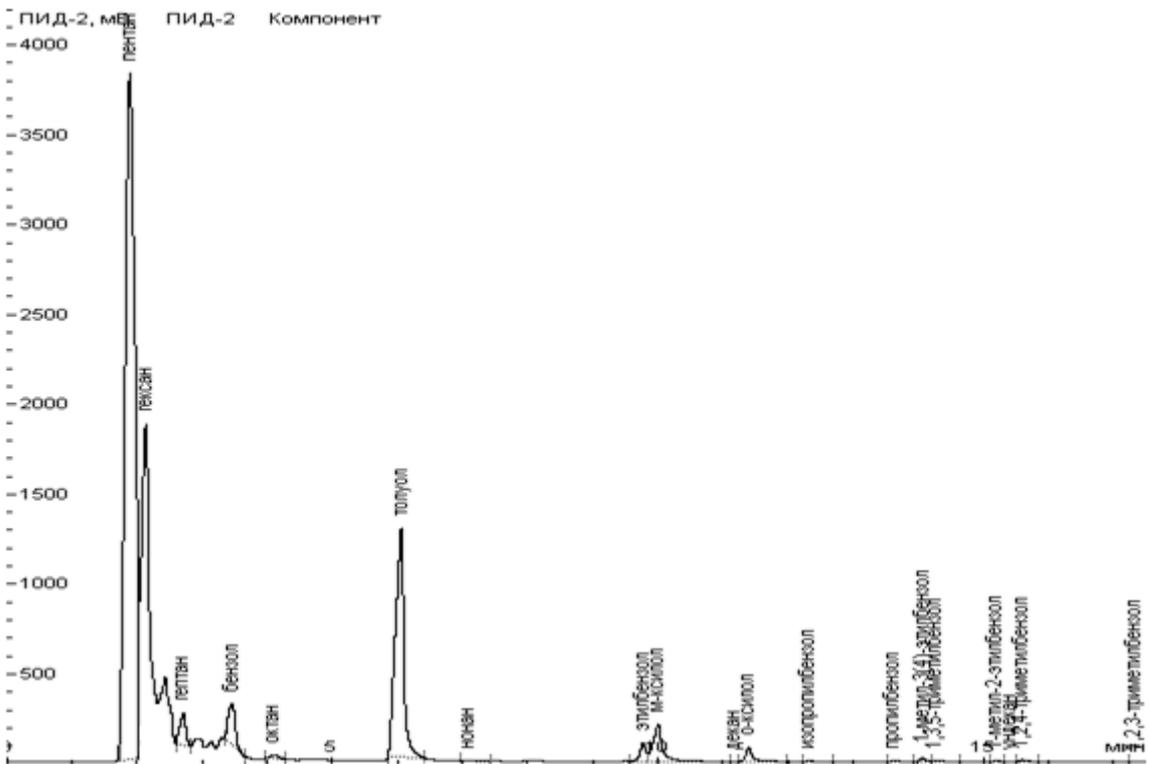


Рисунок 53 – Хроматограмма паровой фазы бензина АИ-95 при 120°С,
сорбент – уголь для гемодиализа

На Рисунках 54-56 представлены хроматограммы паровой фазы бензина АИ-95, сорбированного на силикагель. Стоит отметить гораздо меньшую интенсивность сигнала по сравнению с активированным углём. Также силикагель улавливает большее число компонентов, дополняя набор додеканом, а при 60°C и 120°C тетраметилбензолами и тридеканом. При температуре 120°C удалось добиться высвобождения всех компонентов.

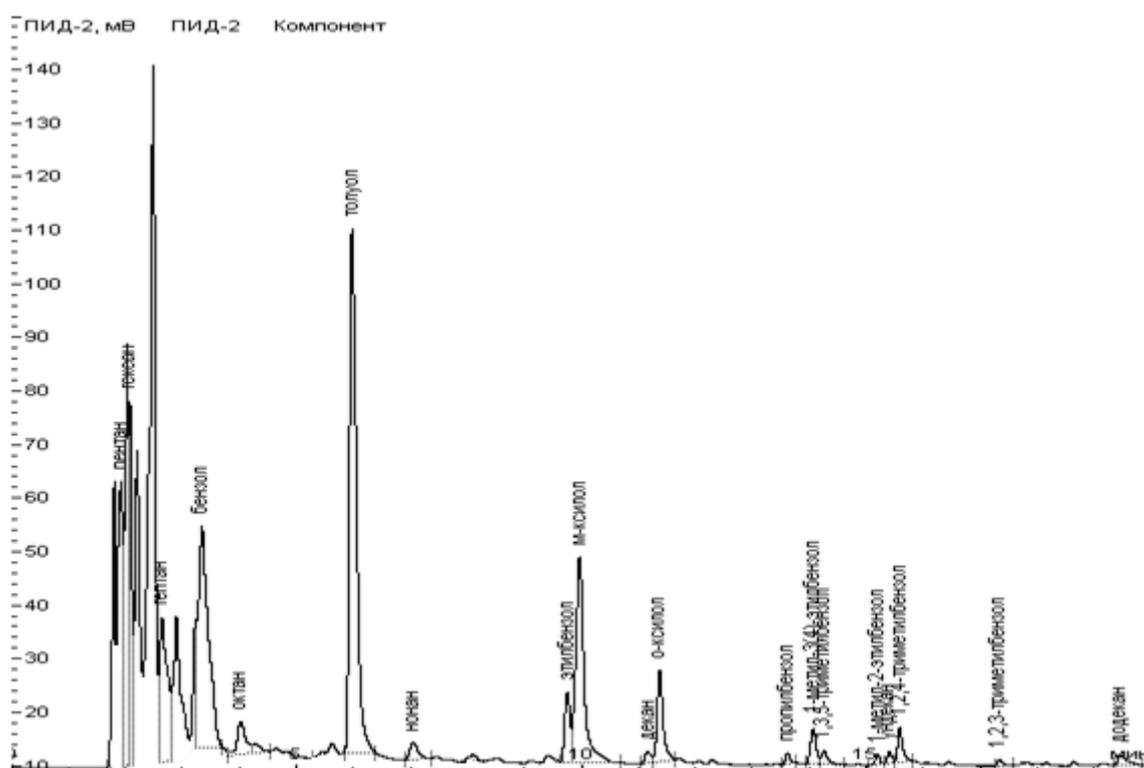


Рисунок 54 – Хроматограмма паровой фазы бензина АИ-95 при 20°C, сорбент – Silicagel L 40/100

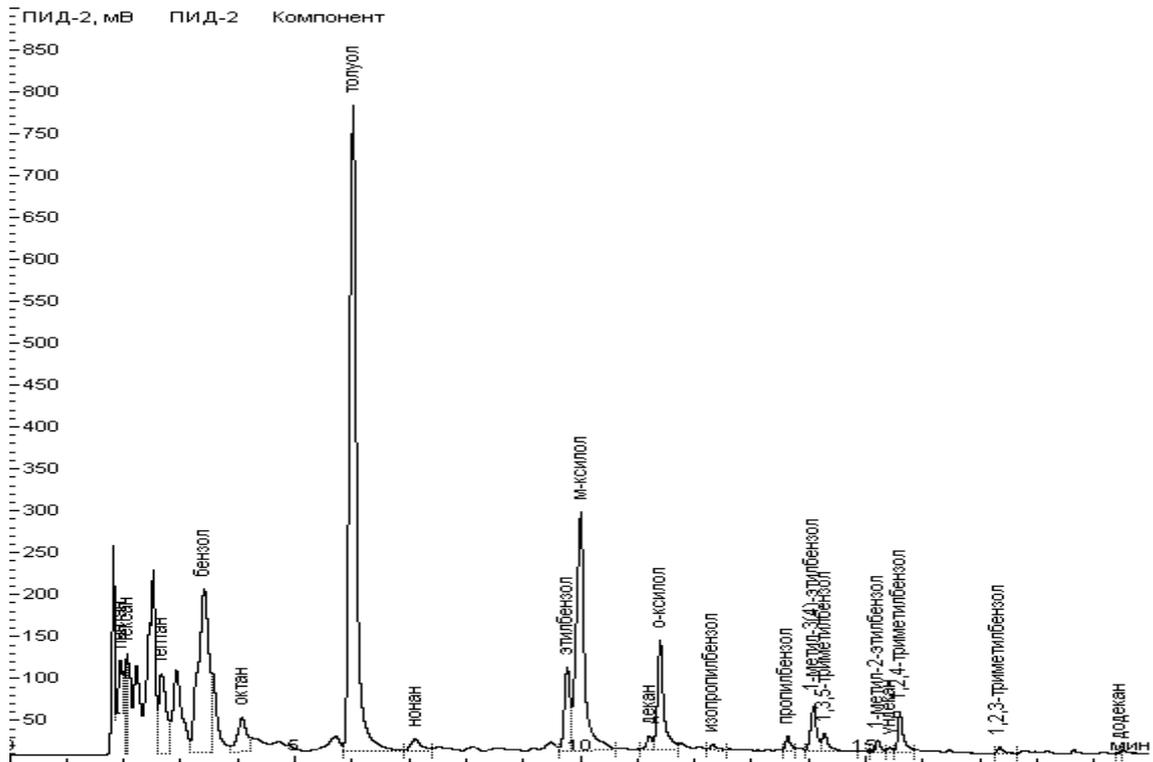


Рисунок 55 – Хроматограмма паровой фазы бензина АИ-95 при 60°C, сорбент – Silicagel L 40/100

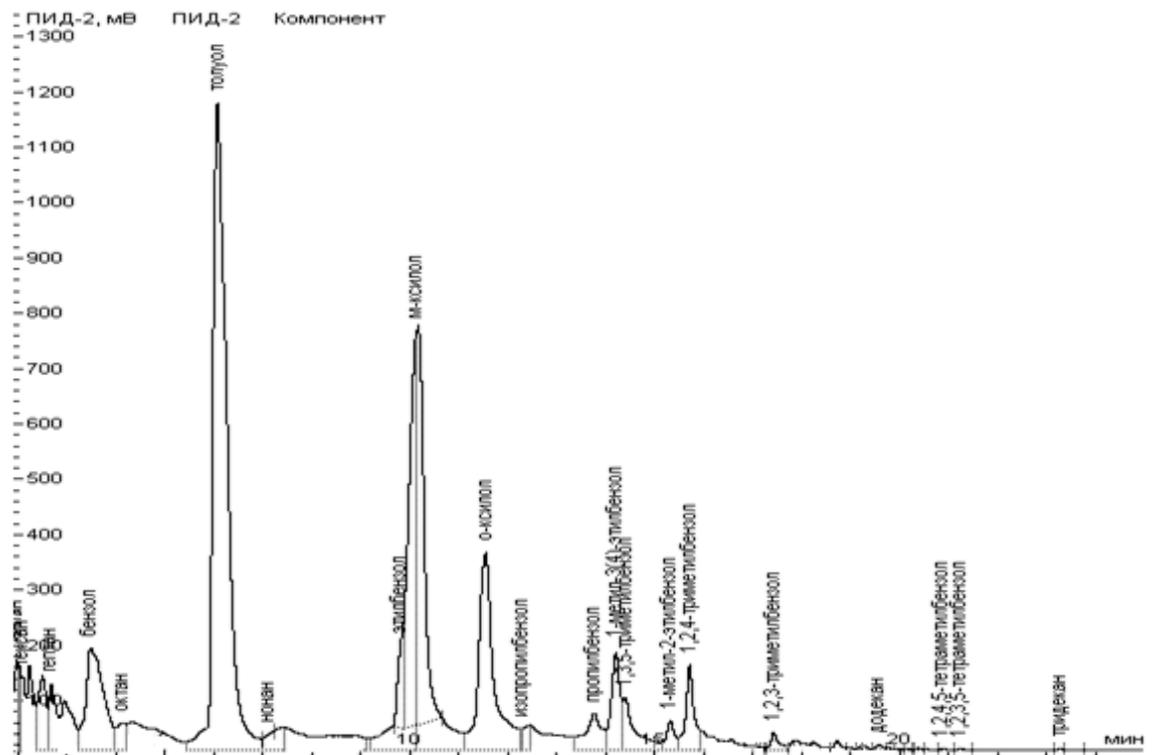


Рисунок 56 – Хроматограмма паровой фазы бензина АИ-95 при 120°C, сорбент – Silicagel L 40/100

На Рисунках 57-59 представлены хроматограммы бензина АИ-95 сорбированного на инертон. Из рисунка видно, что состав извлеченных компонентов паровой фазы тождествен бензину в конденсированном состоянии. С увеличением температуры регистрируется увеличение интенсивности сигнала в общем, с одновременным увеличением количества сорбированных компонентов.

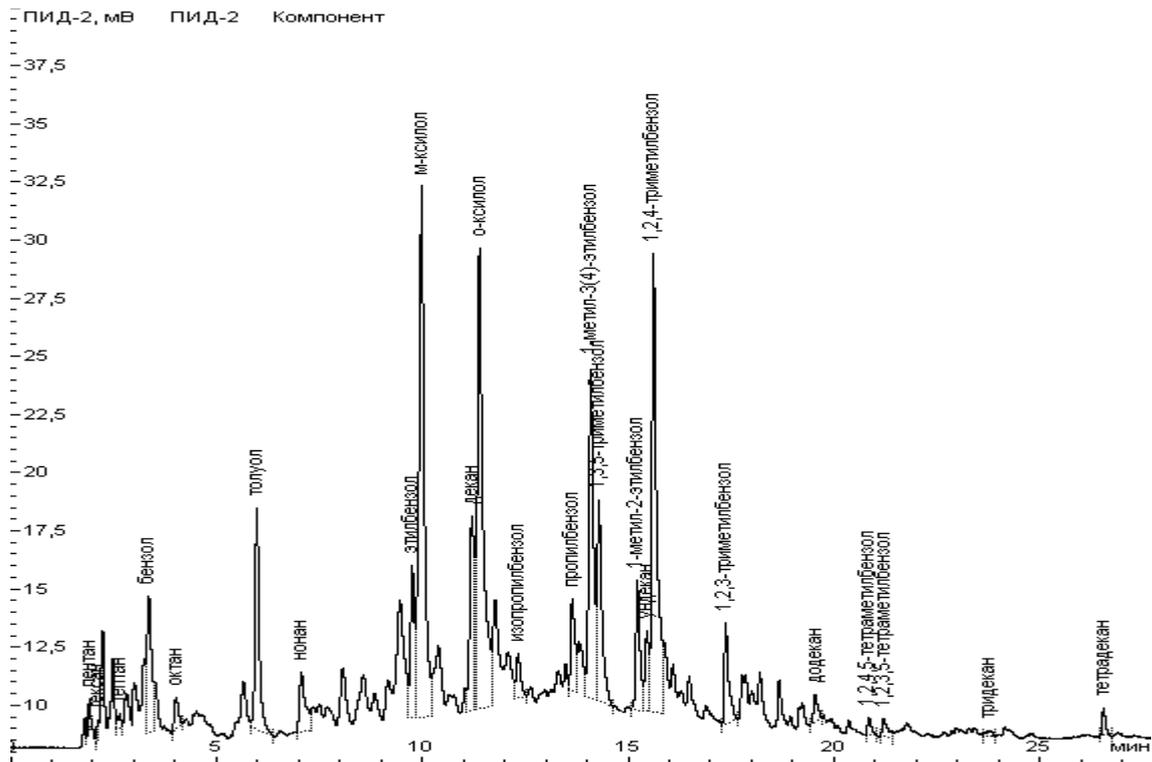


Рисунок 57 – Хроматограмма паровой фазы бензина АИ-95 при 20°C, сорбент – инертон супер для хроматографии

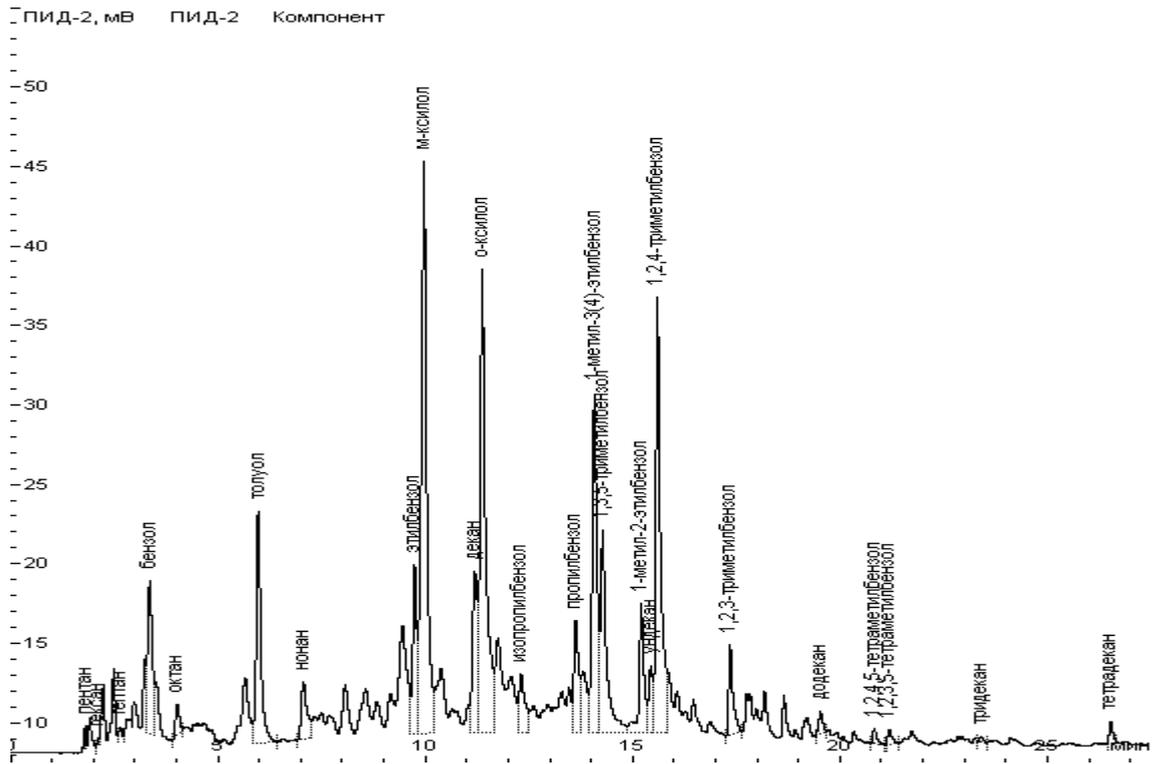


Рисунок 58 – Хроматограмма паровой фазы бензина АИ-95 при 60°C, сорбент – инертон супер для хроматографии

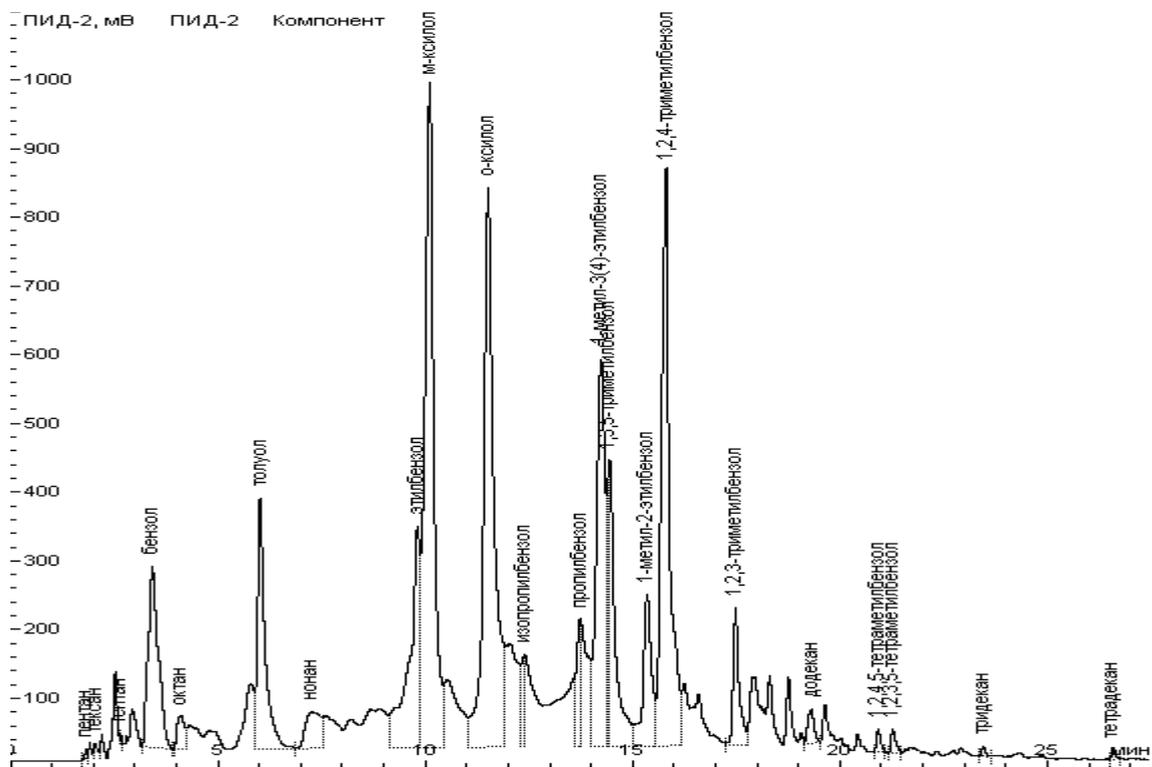


Рисунок 59 – Хроматограмма паровой фазы бензина АИ-95 при 120°C, сорбент – инертон супер для хроматографии

Выводы по главе 2

На сегодняшний день парофазный анализ представляет собой совокупность методов и технических приёмов получения информации о природе, составе или состоянии жидких и твёрдых тел путём анализа контактирующей с ними газовой фазы. Традиционно выделяют статический и динамический режимы проведения, которые различаются наличием или отсутствием работы потоков газа-носителя над паровоздушным пространством образца. В настоящей главе был разработан способ циркуляционного парофазного анализа в сочетании с инфракрасной спектроскопией и газожидкостной хроматографии.

Проведён парофазный анализ в сочетании с инфракрасной спектроскопией. В качестве объектов исследования были выбраны товарные нефтепродукты: растворитель 646, автомобильный бензин АИ-95, керосин осветительный. Паровая фаза образцов прокачивалась через сорбенты: активированный уголь, Silicagel L 40/100 инертон супер для хроматографии размеры фракции 0.16-0.2 мм. Для каждого нефтепродукта был определён функциональный состав в диапазоне температур от 20°C до 120°C, при нагреве с шагом в 20°C, составлены сводные диаграммы ИК-спектров, выявлены визуальные отличия. Так в растворителе были обнаружены 4 функциональные группировки: ароматическая, алифатическая, эфирная и карбонильная, в составе автомобильного бензина ароматическая, алифатическая и эфирная, в керосине одна алифатическая группировка.

Также проведён парофазный анализ товарных нефтепродуктов в сочетании с газожидкостной хроматографией, получены хроматограммы образцов при различных температурах. Показано, что увеличение температуры способствует выходу более тяжелых компонентов. Применение различных сорбентов, позволяет идентифицировать различное количество индивидуальных углеводородов как в качественном, так и в количественном соотношениях. Было установлено, что наибольшей эффективностью сорбции паров по отношению к

растворителю обладает активированный уголь; по отношению к бензину и керосину инертон супер для хроматографии.

Таким образом, разработан способ циркуляционного парофазного анализа реализация которого позволяет решать задачи диагностики и идентификации горючих жидкостей при исследовании аварийных пожароопасных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса. Для интерпретации перераспределения необходимо установить закономерности перераспределения функциональных группировок, индивидуальных углеводородов горючих жидкостей на основе которых построить регрессионную модель изменения состава паровой фазы горючих жидкостей в зависимости от условий ПФА.

ГЛАВА 3 ПОСТРОЕНИЕ РЕГРЕССИОННОЙ МОДЕЛИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПАРОВОЙ ФАЗЫ ГОРЮЧИХ ЖИДКОСТЕЙ И РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОСТАДИЙНОГО ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА

3.1 Определение эмпирических коэффициентов перераспределения методом ПФА в сочетании с ИК-С

Методом ПФА в сочетании с ИК-С был установлен функциональный состав указанных выше образцов. На ИК-спектрах наблюдается уменьшение интенсивности сигнала в связи с влиянием поглощающих свойств сорбентов. Для интерпретации перераспределения функциональных группировок при увеличении температуры и применении различных сорбентов применялся программный комплекс Origin Pro.

Программный комплекс является мощным инструментом для обработки и графического представления данных. Достоинствами программы выступают интуитивно-понятный интерфейс, не смотря на то, что для программы до сих пор отсутствует русификационное дополнение, совместимость с приложением Microsoft Excel, возможность аппроксимации перекрывающихся пиков на спектре. Следует отметить, что Origin Pro позволяет решать более широкий спектр задач, нежели Origin, о чём подробно детализировано на официальном сайте Origin Lab.

ИК-спектры переводились в программный пакет, далее проводился этап деконволюции на отдельные максимумы, в случае появления пиков-наездников и аппроксимацию функцией Лоренца. Выбор данной функции обусловлен тем, что при помощи неё данные аппроксимируются наиболее адекватно, а при использовании функции Гаусса, значения экстремумов аппроксимирующей функции превышают значения экстремумов экспериментальных пиков. Остальные функции не подходят ввиду меньшего критерия близости по отношению к исходной.

Вид функции Лоренца следующий:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{(x-x_c)^2 + \omega^2}, \text{ где} \quad (9)$$

y_0 – смещение; x_c – длина волны (частота, волновое число), нм максимума; ω – полуширина спектрального максимума, нм; A – интегральная интенсивность спектрального максимума.

Количественные расчёты некоторых спектральных методов, в частности ИК-спектроскопии усложнены взаимным перекрыванием полос поглощения друг с другом. В работе [121] показано, что функция Лоренца позволяет обрабатывать сложные спектры, состоящие из нескольких перекрывающихся пиков различной формы и интенсивности, и численно устанавливать индивидуальные признаки нефтепродуктов.

На Рисунке 60 показана аппроксимирующая функция Лоренца ИК-спектра бензина АИ-95 при 20°C. По оси абсцисс отложено волновое число в обратных сантиметрах, по оси ординат интенсивность поглощения, измеряемая в единицах. Как и в случае с исходной функцией y аппроксимирующей выделены 4 максимума.

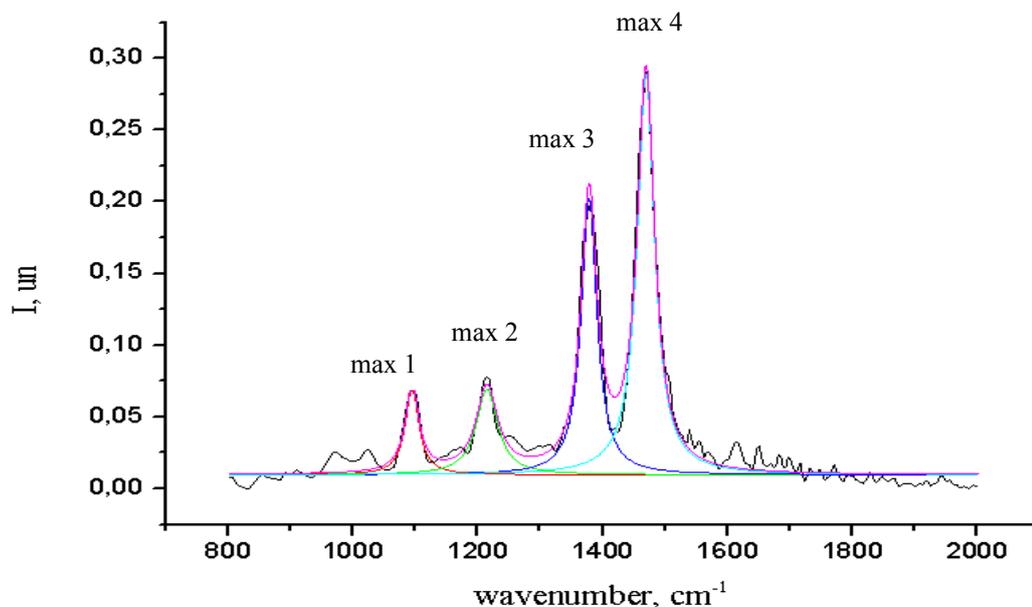


Рисунок 60 – Аппроксимация функцией Лоренца ИК-спектра Бензина АИ-95 в диапазоне 800-2000 см⁻¹

Стоит отметить, что исследование [121] может быть дополнено операцией корректирования базовой линии при помощи линейной интерполяции размеченных точек на спектре. Проблема точного подсчёта площади под кривыми осложнена тем, что базовая линия на спектре не всегда является прямой, так как может быть изогнута в сторону увеличения или уменьшения интенсивности сигнала, либо принимать ещё более сложную форму. В связи с этим точное определение площади максимумов неразрывно связано с правильным выравниванием базовой линии.

Количественным параметром максимумов является интегральная интенсивность, которая по существу является площадью под ними. Она рассчитывается по формуле, представленной ниже.

$$A = \frac{H\pi\omega}{2}, \text{ где} \quad (10)$$

ω – полуширина спектрального максимума, нм; A – интегральная интенсивность спектрального максимума; H – высота спектрального максимума (разница между значением функции в точке и смещением)

Качественный анализ спектров с целью изучения перераспределения функциональных группировок проводился на основе данных ИК-спектров. Количественный расчёт заключался в выделении основных полос поглощения каждой молекулярной структуры, затем в определении площади интегральной интенсивности под максимумами основных полос и соотношением площадей молекулярных группировок друг к другу. Основными полосами поглощения являются наиболее интенсивные. Таким образом было выделено 3 переменных A_{eth} , A_{ch} , A_{ar} , которые обозначают:

A_{eth} , интегральная интенсивность основной полосы поглощения эфирной группировки, ед; A_{ch} , интегральная интенсивность основной полосы поглощения алифатической группировки, ед; A_{ar} , интегральная интенсивность основной полосы поглощения ароматической группировки, ед.

По полученным данным для каждого образца были построены регрессионные зависимости изменения указанных соотношений от температуры и

вида применяемого сорбента. На каждом из Рисунков указаны 3 экспериментальные зависимости, каждая из которых аппроксимируется линией тренда. На оси ординат указаны соотношения функциональных структур образцов друг к другу, на оси абсцисс отложена температура образца, измеряемая в градусах Цельсия. Аппроксимирующая функция строилась по 6 точкам, начиная от 20°C, заканчивая третьим этапом сдувания паров на различные сорбенты при 120°C. Диаграммы размечены разными цветами для большей наглядности, для каждой из которых приведены уравнения линий тренда с величинами достоверности аппроксимации. Также рядом с названием образца указан сорбент, применяемый для улавливания паров. При этом стоит отметить, что на количественные отношения и на динамику распределения влияет применяемый сорбент.

На Рисунке 61 представлена зависимость изменения отношения эфирной группировки к алифатической в растворителе 646.

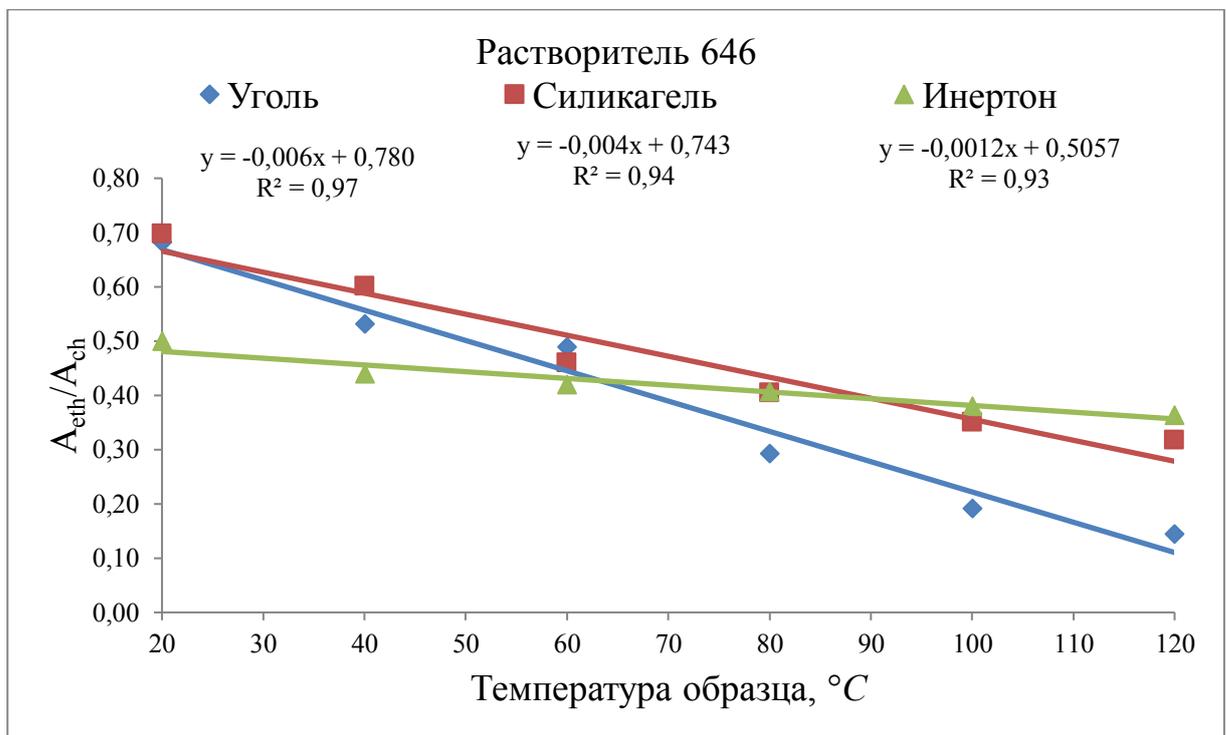


Рисунок 61 – Зависимость изменения отношения эфирной группировки к алифатической в растворителе 646

Из рисунка видно, что по мере увеличения температуры образца и

позатупного проведения сорбции уменьшается отношение эфирной группировки по сравнению с алифатической. При 20°C соотношение молекул эфиров к молекулам ароматики в среднем составляет 0,63. По мере прокачивания образцов увеличивается разброс интегральных интенсивностей. В тоже время динамика выхода алифатических соединений сходна при использовании силикагеля с инертном. Данные по значениям начальных и конечных отношений интегральных интенсивностей свидетельствуют о селективности сорбентов по отношению к молекулярным структурам углеводородов и их производным. Так, для активированного угля содержание эфирной структуры по сравнению содержанием алифатических структур уменьшилось в 1,4 раза, для силикагеля и инертна в 1,5 раза соответственно.

На Рисунке 62 представлена зависимость изменения отношения эфирной группировки к ароматической в растворителе 646.

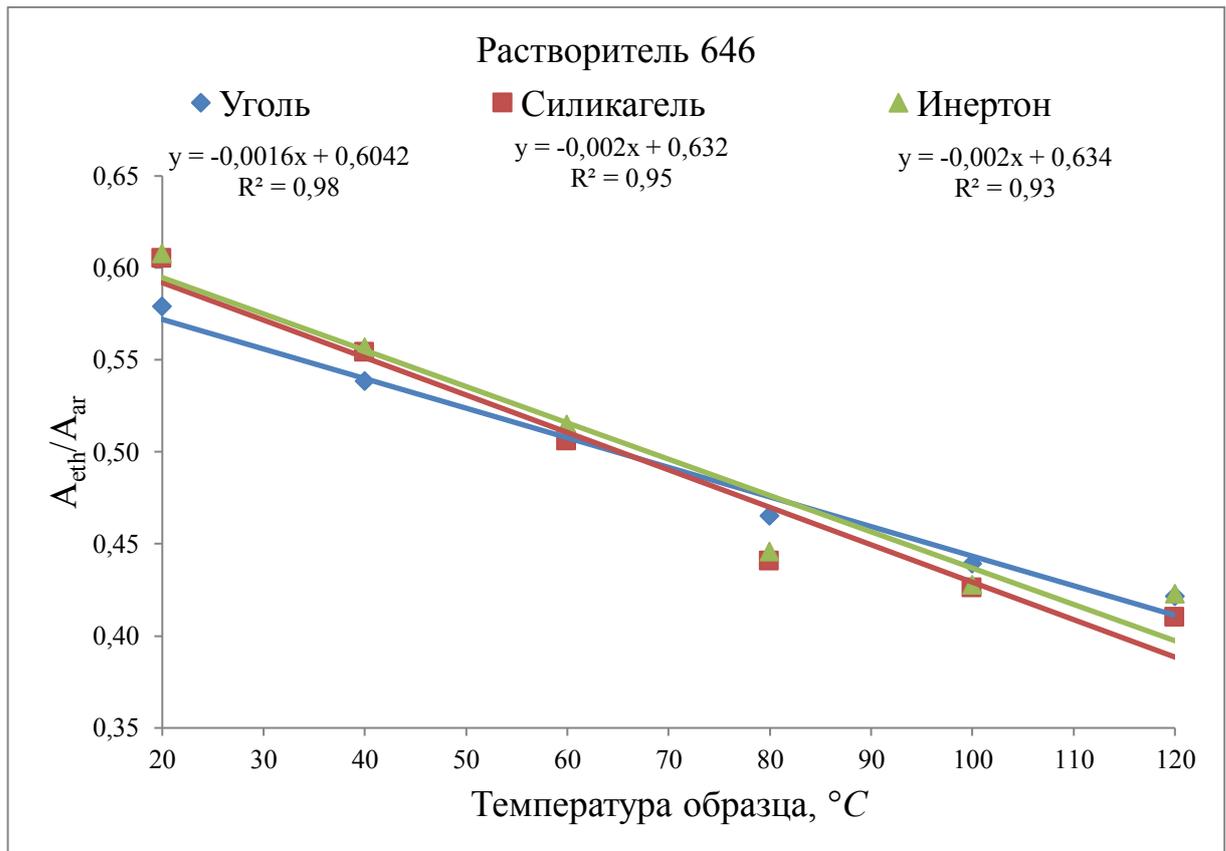


Рисунок 62 – Зависимость изменения отношения алифатической группировки к ароматической в растворителе 646

Из рисунка видно, что по мере увеличения температуры образца и

поэтапного проведения сорбции уменьшается отношение эфирной группировки по сравнению с ароматической. При 20°C соотношение молекул эфиров к молекулам ароматики в среднем составляет 0,6. По мере прокачивания образцов увеличивается разброс интегральных интенсивностей. В тоже время динамика выхода ароматических соединений сходна при использовании всех трёх сорбентов. Данные по значениям начальных и конечных отношений интегральных интенсивностей свидетельствуют о селективности сорбентов по отношению к молекулярным структурам углеводородов и их производным. Так, для активированного угля содержание эфирной структуры по сравнению с содержанием ароматических структур уменьшилось в 1,4 раза, для силикагеля и инертна в 1,5 раза соответственно.

На Рисунке 63 представлена зависимость изменения отношения алифатической группировки к ароматической в растворителе 646.

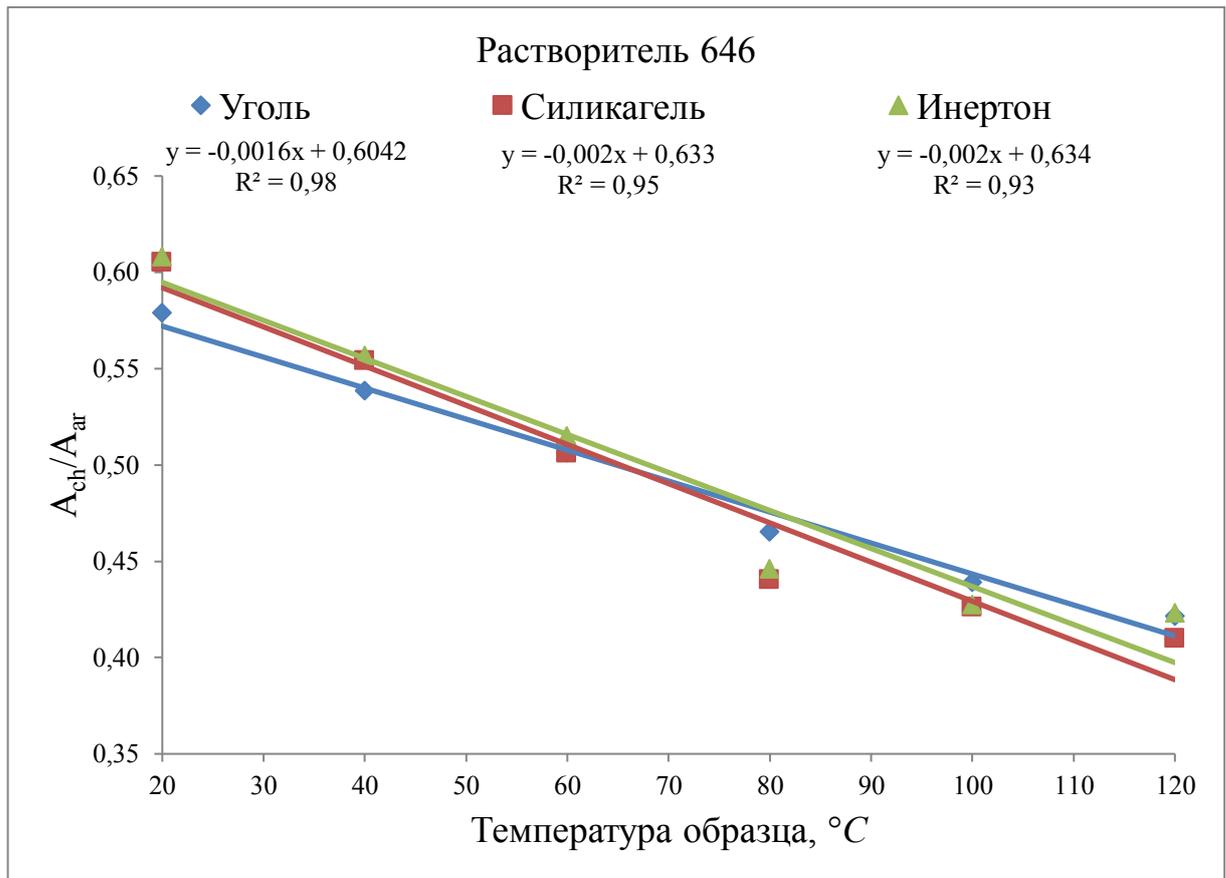


Рисунок 63 – Зависимость изменения отношения алифатической группировки к ароматической в растворителе 646

Из рисунка видно, что по мере увеличения температуры образца и поэтапного проведения сорбции уменьшается отношение алифатической группировки по сравнению с ароматической. При 20°C соотношение молекул алифатики к молекулам ароматики в среднем составляет 0,60. По мере прокачивания образцов увеличивается разброс интегральных интенсивностей. В тоже время динамика выхода ароматических соединений сходна при использовании всех трёх сорбентов. Данные по значениям начальных и конечных отношений интегральных интенсивностей свидетельствуют о селективности сорбентов по отношению к молекулярным структурам углеводородов и их производным. Так, для активированного угля содержание эфирной структуры по сравнению содержанием ароматических структур уменьшилось в 1,3 раза для силикагеля в 1,5 раза, для инертон в 1,4 раза соответственно.

На Рисунке 64 представлена зависимость изменения отношения эфирной группировки к алифатической в бензине АИ-95.

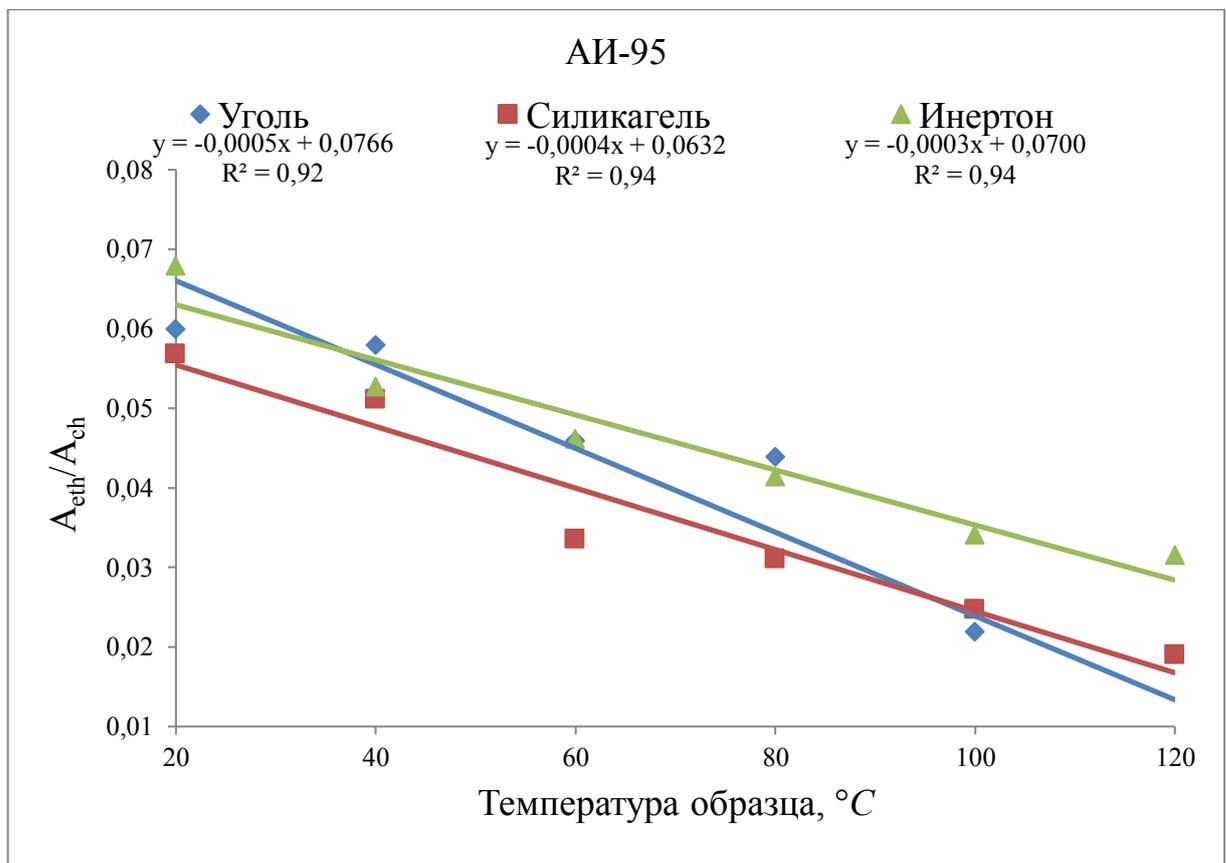


Рисунок 64 – Зависимость изменения отношения эфирной группировки к алифатической в бензине АИ-95

Из рисунка видно, что по мере увеличения температуры образца и поэтапного проведения сорбции уменьшается отношение эфирной группировки по сравнению с алифатической. При 20°C соотношение молекул эфиров к молекулам ароматики в среднем составляет 0,06. По мере прокачивания образцов увеличивается разброс интегральных интенсивностей. В тоже время динамика выхода алифатических соединений сходна при использовании силикагеля с инертном. Данные по значениям начальных и конечных отношений интегральных интенсивностей свидетельствуют о селективности сорбентов по отношению к молекулярным структурам углеводородов и их производным. Так, для активированного угля содержание эфирной структуры по сравнению с содержанием алифатических структур уменьшилось в 2,7 раз для силикагеля в 3 раза, инертна в 2,3 раза соответственно.

На Рисунке 65 представлена зависимость изменения отношения эфирной группировки к ароматической в бензине АИ-95.

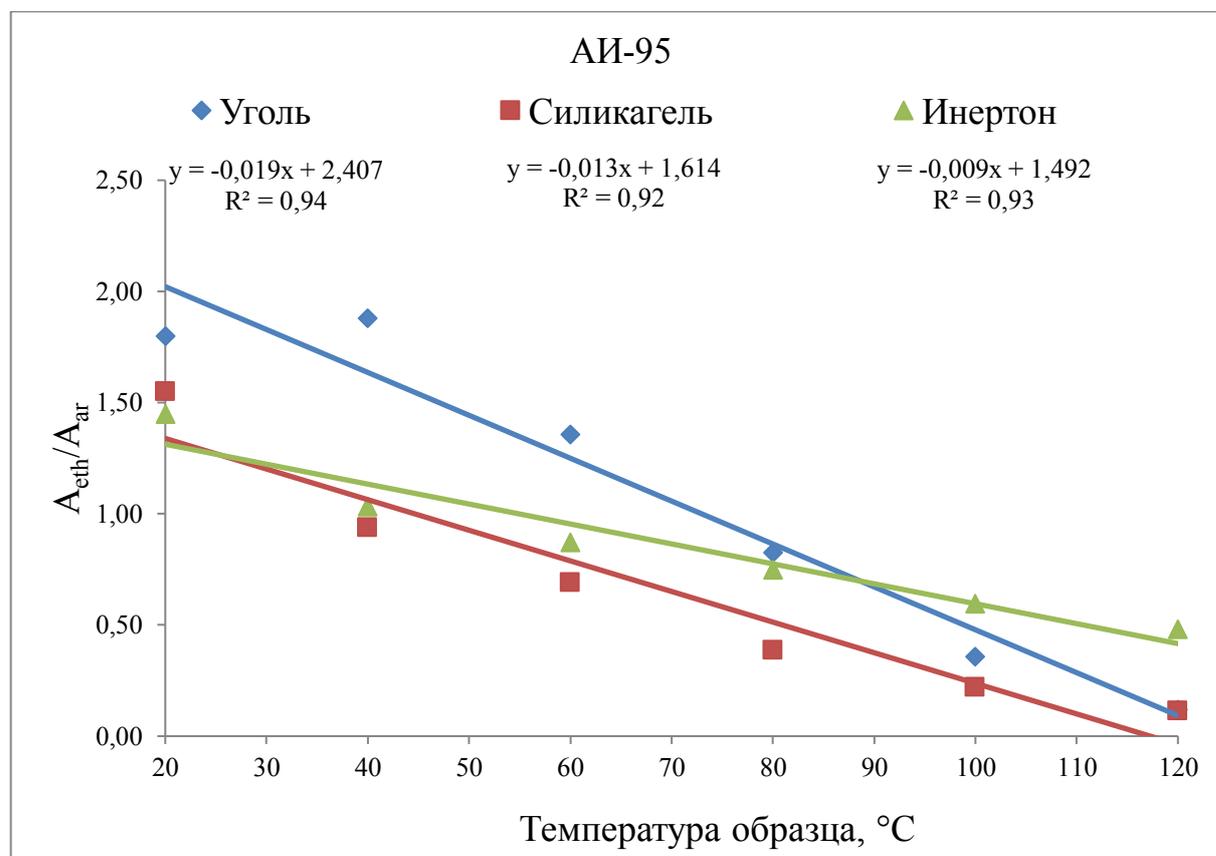


Рисунок 65 – Зависимость изменения отношения эфирной группировки к ароматической в бензине АИ-95

Из рисунка видно, что по мере увеличения температуры образца и поэтапного проведения сорбции уменьшается отношение эфирной группировки по сравнению с ароматической. По мере прокачивания образцов увеличивается разброс интегральных интенсивностей. В тоже время динамика выхода ароматических соединений сходна при использовании всех трёх сорбентов. Данные по значениям начальных и конечных отношений интегральных интенсивностей свидетельствуют о селективности сорбентов по отношению к молекулярным структурам углеводородов и их производным. Так, для активированного угля содержание эфирной структуры по сравнению с содержанием ароматических структур уменьшилось в 15 раз, для силикагеля в 14 раз, для инертна в 3 раза.

На Рисунке 66 представлена зависимость изменения отношения алифатической группировки к ароматической в бензине АИ-95.

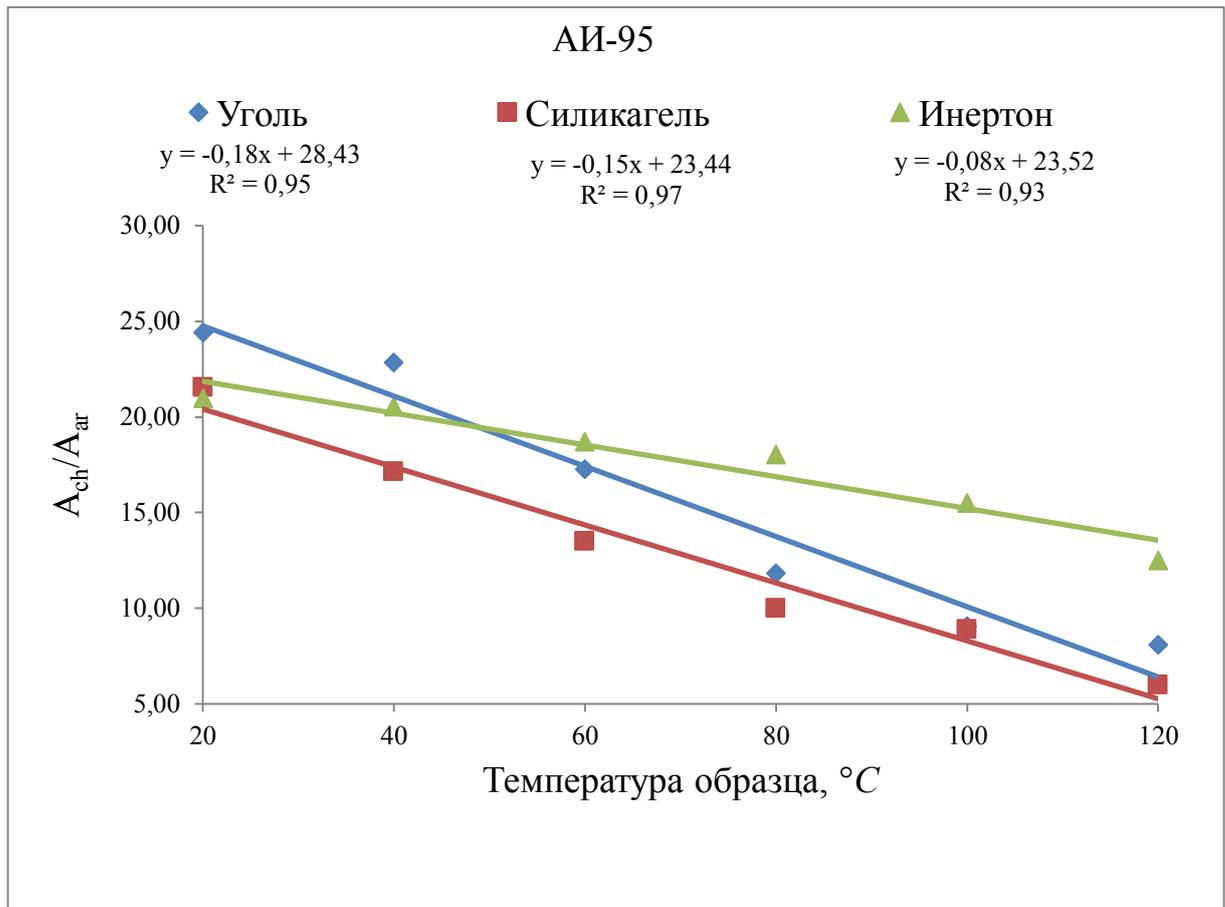


Рисунок 66 – Зависимость изменения отношения алифатической группировки к ароматической в бензине АИ-95

Из рисунка видно, что по мере увеличения температуры образца и поэтапного проведения сорбции уменьшается отношение алифатической группировки по сравнению с ароматической. По мере прокачивания образцов увеличивается разброс интегральных интенсивностей. В тоже время динамика выхода ароматических соединений сходна при использовании всех трёх сорбентов. Данные по значениям начальных и конечных отношений интегральных интенсивностей свидетельствуют о селективности сорбентов по отношению к молекулярным структурам углеводородов и их производным. Так, для активированного угля содержание эфирной структуры по сравнению содержанием ароматических структур уменьшилось в 3 раза, для силикагеля в 3,6 раз и для инертон в 1,6 раз соответственно.

Ввиду обнаружения методом ИК–спектроскопии в составе керосина только алифатической группировки было графически представлено перераспределение молекул CH_3 и CH_2 . На Рисунке 67 представлена зависимость изменения отношения CH_3 группировки к CH_2 в керосине.

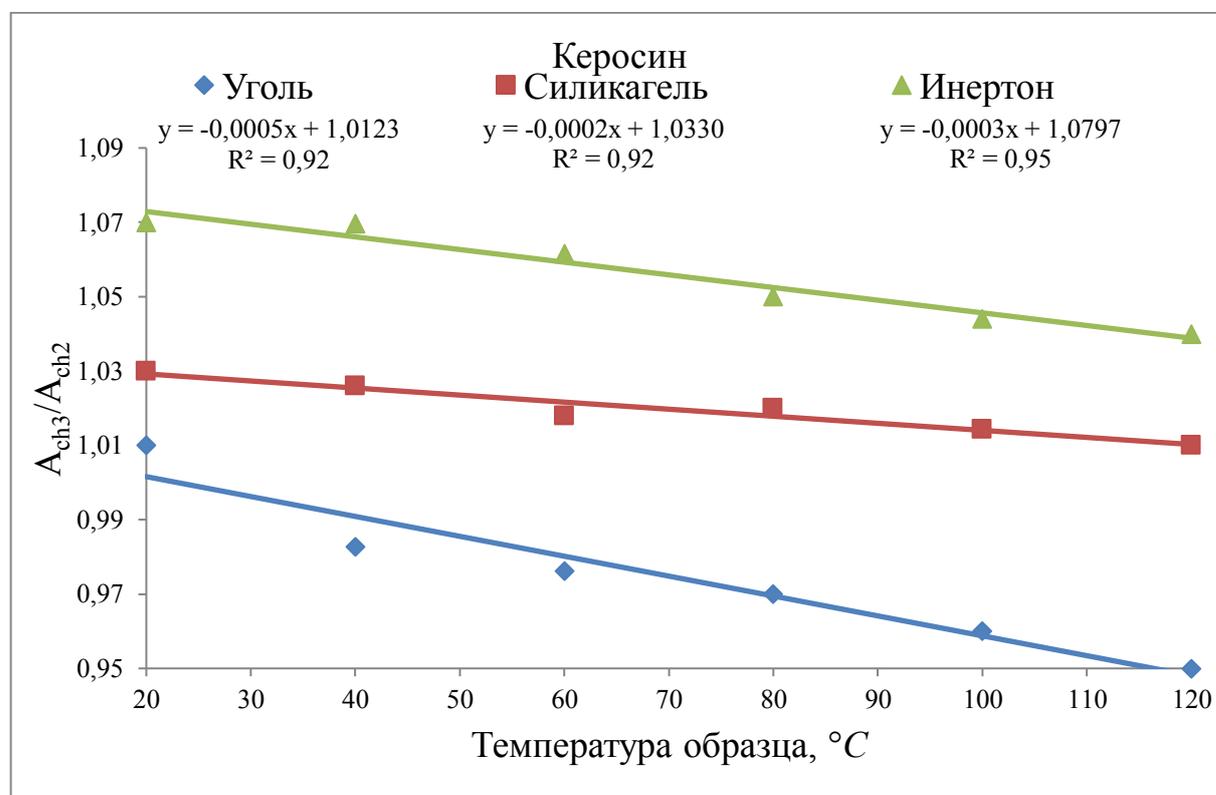


Рисунок 67 – Зависимость изменения отношения CH_3 группировки к CH_2 в керосине

Из рисунка видно, что по мере увеличения температуры образца и поэтапного проведения сорбции уменьшается содержание CH_3 . По мере прокачивания образцов максимальный разброс интегральных интенсивностей наблюдается после проведения 3 этапа дегазации. В тоже время динамика выхода группировок сходна при использовании всех трёх сорбентов. Для активированного угля отношение $A_{\text{ch3}}/A_{\text{ch2}}$ уменьшилось в 1,06 раз, для силикагеля в 1,01 раза и для инертна в 1,02 раза соответственно.

Данные измерений были сведены в Таблицу 7.

Таблица 7 – Закономерности перераспределения функциональных группировок горючих жидкостей

Образец	Отношение группировок	Сорбент	Зависимость	R ²
Р-ль 646	A _{eth} /A _{ch}	Уголь	$y = -0,006x + 0,780$	0,97
		Силикагель	$y = -0,004x + 0,743$	0,94
		Инертон	$y = -0,0012x + 0,5057$	0,93
Р-ль 646	A _{eth} /A _{ar}	Уголь	$y = -0,0016x + 0,6042$	0,98
		Силикагель	$y = -0,002x + 0,633$	0,95
		Инертон	$y = -0,002x + 0,634$	0,93
Р-ль 646	A _{ch} /A _{ar}	Уголь	$y = -0,0005x + 0,0766$	0,92
		Силикагель	$y = -0,0004x + 0,0632$	0,94
		Инертон	$y = -0,0003x + 0,0700$	0,94
АИ - 95	A _{eth} /A _{ch}	Уголь	$y = -0,019x + 2,407$	0,94
		Силикагель	$y = -0,013x + 1,614$	0,92
		Инертон	$y = -0,009x + 1,492$	0,93
АИ - 95	A _{eth} /A _{ar}	Уголь	$y = -0,18x + 28,43$	0,95
		Силикагель	$y = -0,15x + 23,44$	0,97
		Инертон	$y = -0,08x + 23,52$	0,90
АИ - 95	A _{ch} /A _{ar}	Уголь	$y = -0,019x + 2,407$	0,94
		Силикагель	$y = -0,013x + 1,614$	0,92
		Инертон	$y = -0,009x + 1,492$	0,93
Керосин	A _{ch3} /A _{ch2}	Уголь	$y = -0,0005x + 1,0123$	0,92
		Силикагель	$y = -0,0002x + 1,0330$	0,92
		Инертон	$y = -0,0003x + 1,0797$	0,95

Примечание: A_{eth}, интегральная интенсивность основной полосы поглощения эфирной группировки, ед. A_{ch}, интегральная интенсивность основной полосы поглощения алифатической группировки, ед. A_{ar}, интегральная интенсивность основной полосы поглощения ароматической группировки, ед. R² – величина адекватности аппроксимирующей функции

Таким образом, методом парофазного анализа в сочетании с ИК–спектроскопией были исследованы 3 образца. Качественный анализ объектов проводился на основании сопоставления волнового числа с экстремумами полос поглощений на ИК-спектрах. В образце растворителя были выявлены 4 функциональные группировки, в бензине 3, в керосине осветительном по 1 функциональной группировке. Были построены сводные диаграммы ИК–спектров в программном пакете Microsoft Excel. Количественный анализ объектов проводился при помощи программного пакета Origin Pro. В качестве количественного критерия выбрана интегральная интенсивность основных полос поглощения указанных функциональных группировок, затем были сформулированы их соотношения. Перераспределения молекулярных структур описаны линейными уравнениями. Величины достоверности аппроксимаций R^2 во всех случаях составили более 0,9 при доверительном интервале 0,95.

Количественно оценена избирательность сорбентов по отношению к различным молекулярным структурам. Так активированный уголь наилучшим образом сорбирует эфирные молекулярные структуры. В свою очередь силикагель проявляет наибольшую сорбирующую способность по отношению к ароматической и алифатической группировке.

3.2 Определение эмпирических коэффициентов перераспределения методом ПФА в сочетании с ГЖХ

В предыдущей главе был проведён анализ горючих жидкостей методом ПФА в сочетании с ГЖХ. Были получены хроматограммы для каждого из образцов и проведена идентификация углеводородного состава по временам удерживания. Количественной информацией в газожидкостной хроматографии выступают геометрические характеристики пиков: высота и площадь. Ассиметрия пиков ухудшает разделение и затрудняет количественную обработку [122], однако современное программное обеспечение нивелирует данную проблему.

Интерпретация изменений углеводородного состава в процессе нагрева и

применения сорбентов различной селективности возможна по количественным критериям. Для цели данной работы в качестве коэффициента перераспределения представляет, который выведен при помощи следующих преобразований:

$$S_{i_{\text{отн}}} = \frac{S_i}{\sum_1^n S} \quad (11)$$

$S_{i_{\text{отн}}}$ – относительная площадь i -го пика, (ед.); S_i – абсолютная площадь i -го пика, (ед.); $\sum_1^n S$ – сумма площадей всех пиков, (ед.).

$$K_i = \frac{S_{i,L}}{S_{i,V}} \quad (12)$$

K_i – коэффициент перераспределения; $S_{i,L}$ – относительная площадь i -го пика в жидкой фазе; $S_{i,V}$ – относительная площадь пика i -го пика в паровой фазе.

Полученные результаты были сведены в сводные диаграммы в программном пакете Microsoft Excel. По оси ординат отложены коэффициенты перераспределения углеводородов в составе образца, безразмерная величина по оси абсцисс температура образца, измеряемая в градусах Цельсия. В верхней части диаграммы указаны сорбенты, под каждым сорбентом приведена зависимость, описывающая изменение коэффициента перераспределения от температуры. Коэффициенты перераспределения углеводородов представлены на Рисунках 68-75.

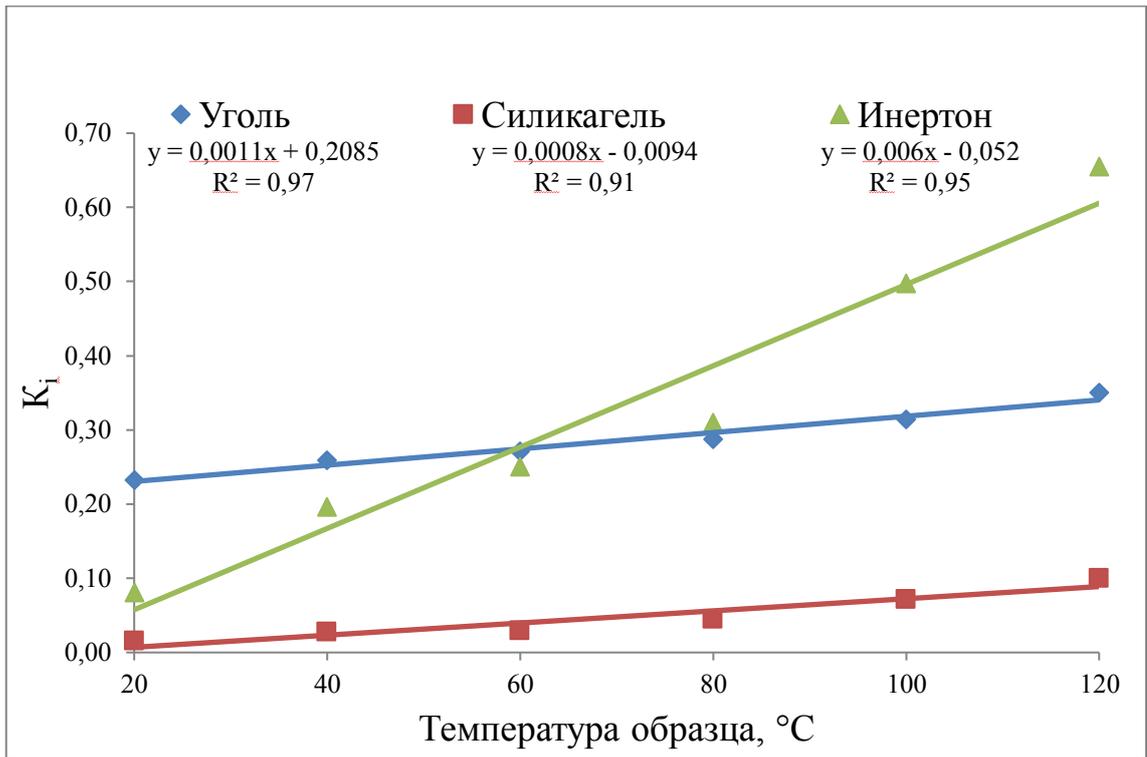


Рисунок 68 – Коэффициенты перераспределения ацетона в составе растворителя 646

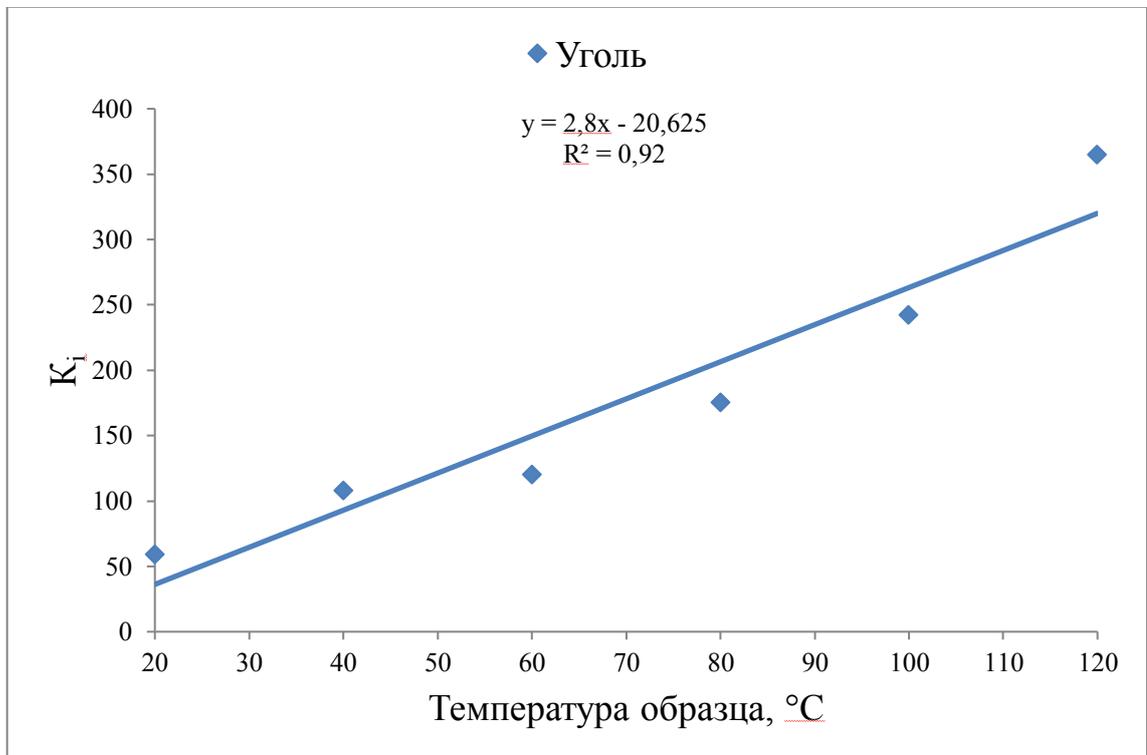


Рисунок 69 – Коэффициенты перераспределения этилацетата в составе растворителя 646

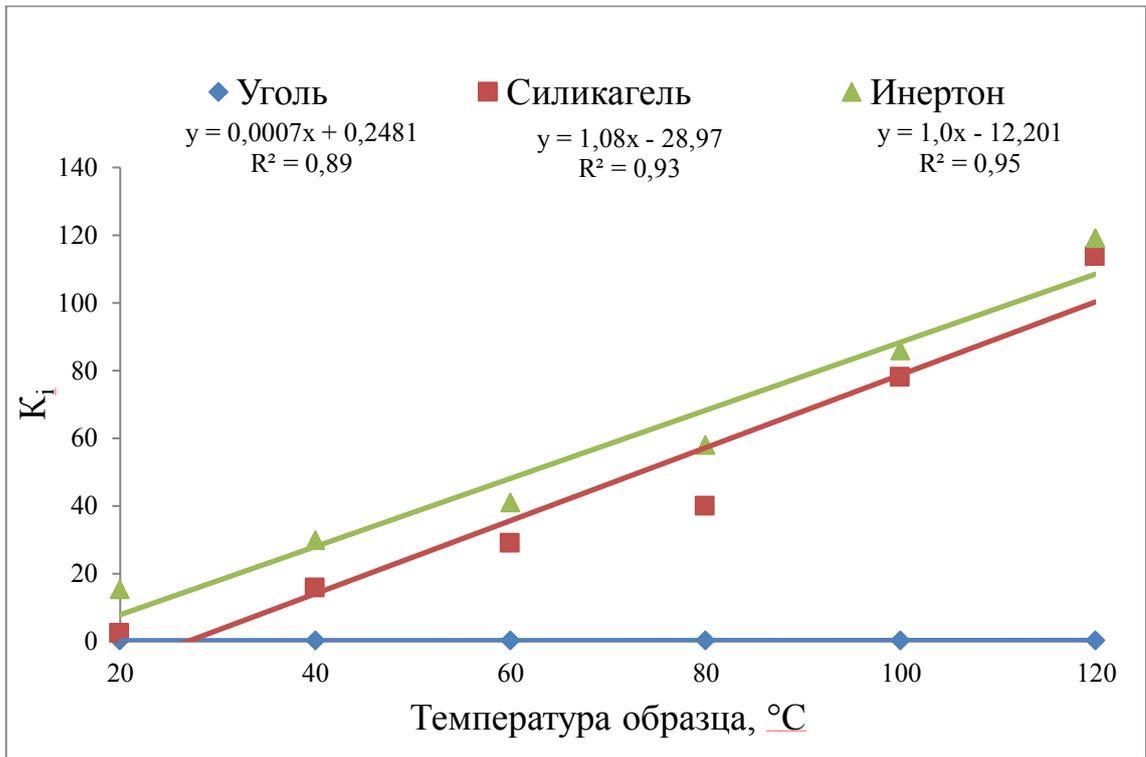


Рисунок 70 – Коэффициенты перераспределения пентана в составе бензина АИ-95

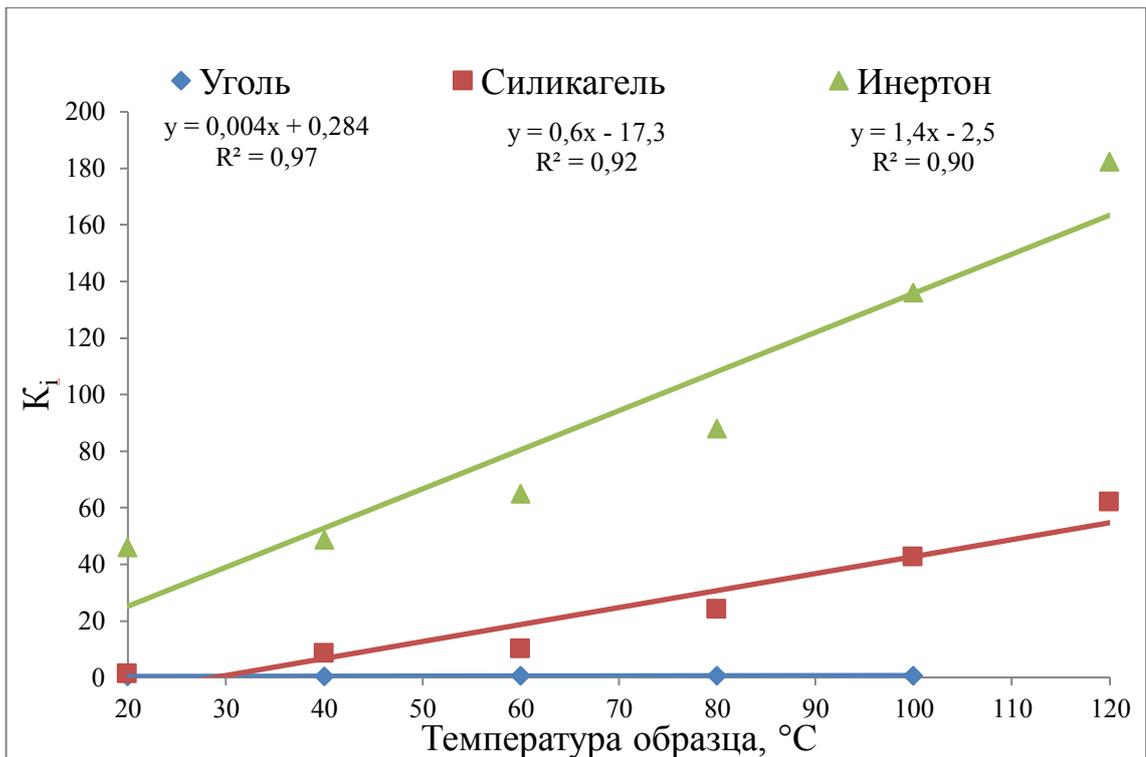


Рисунок 71 – Коэффициенты перераспределения гексана в составе бензина АИ-95

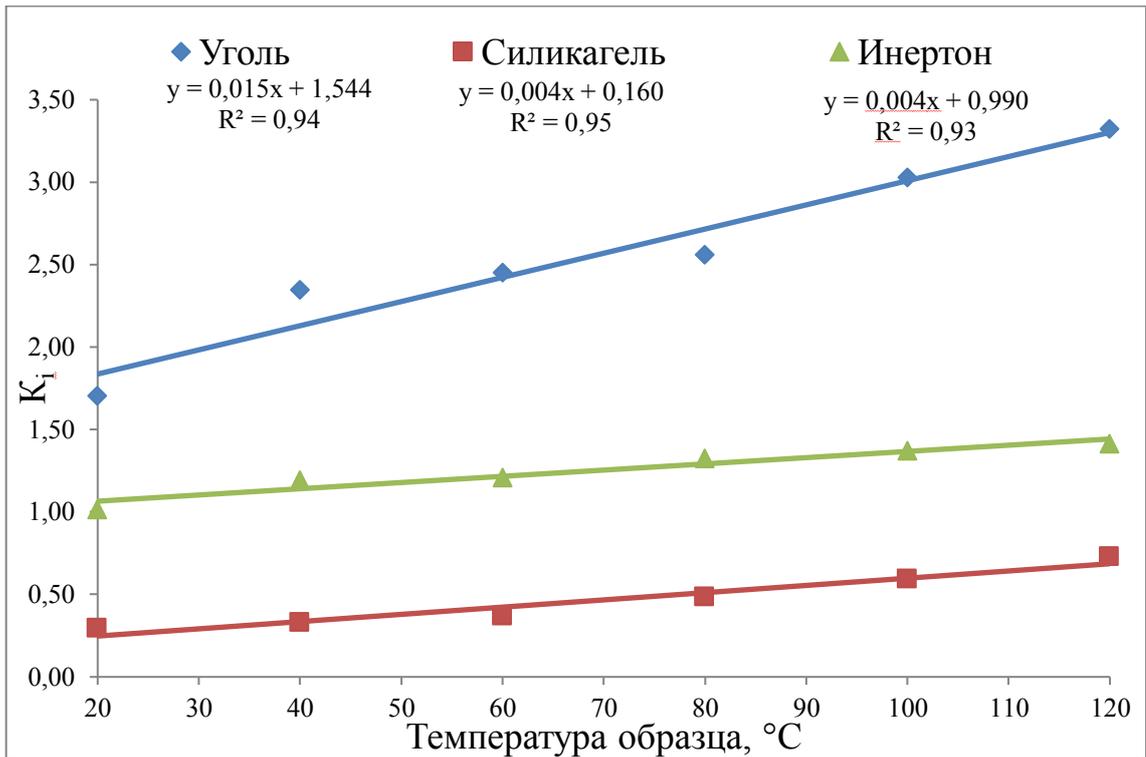


Рисунок 72 – Коэффициенты перераспределения бензола в составе растворителя 646

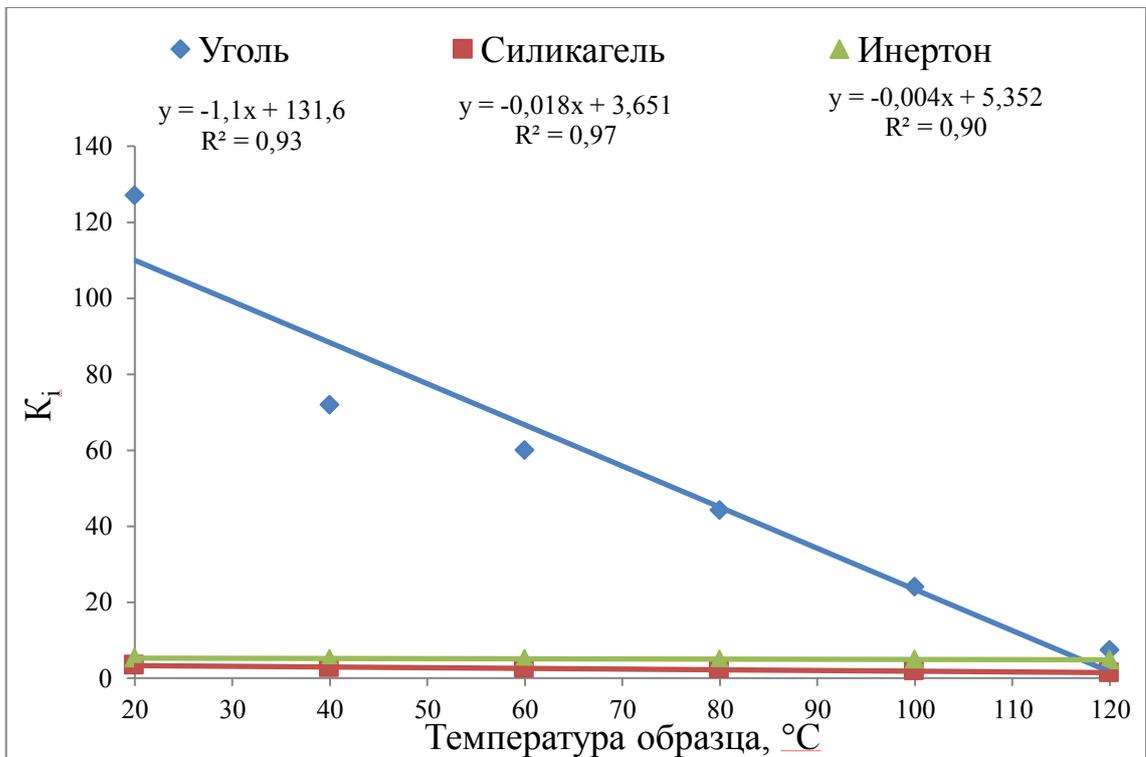


Рисунок 73 – Коэффициенты перераспределения октана в составе бензина АИ-95

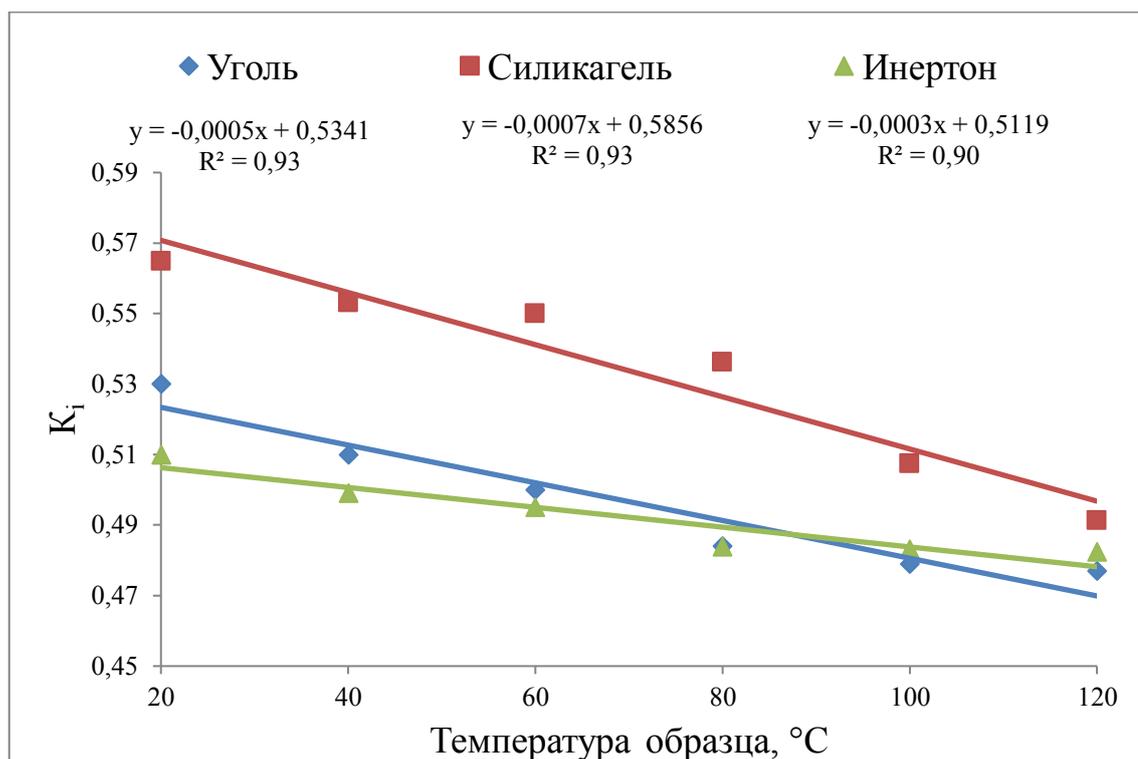


Рисунок 74 – Коэффициенты перераспределения толуола в составе бензина АИ-95

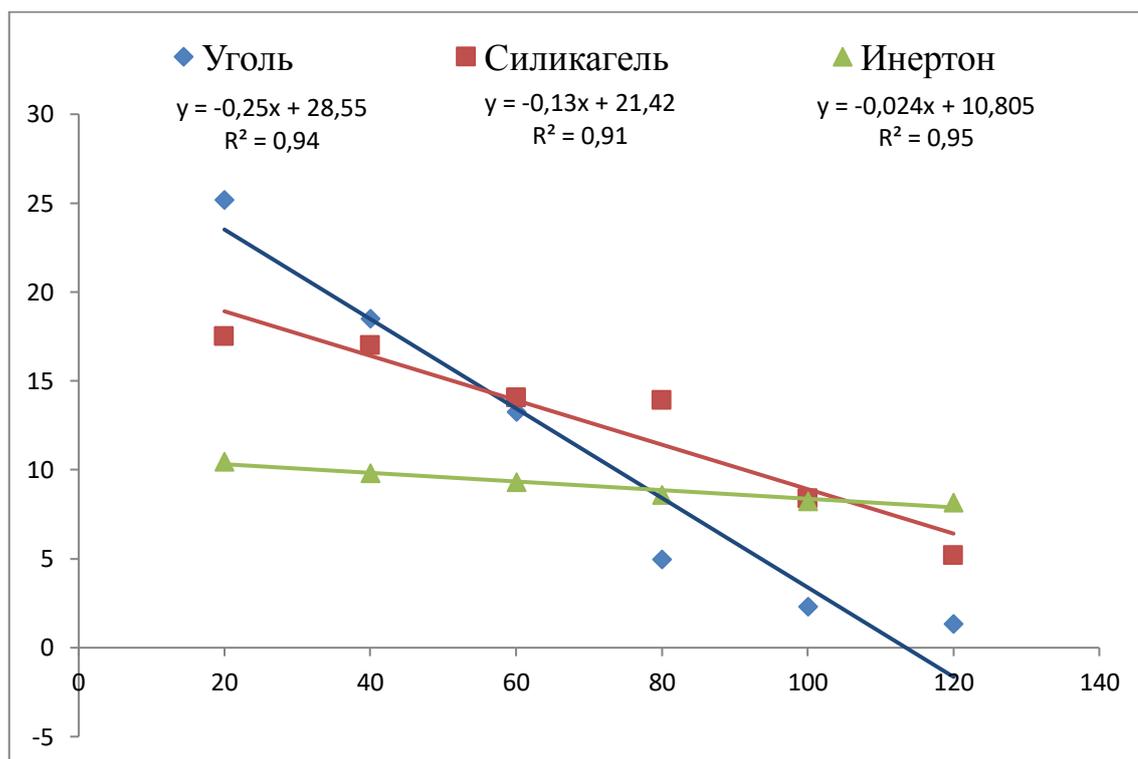


Рисунок 75 – Коэффициенты перераспределения нонана в составе бензина АИ-95

Полученные данные по закономерностям перераспределения содержания индивидуальных углеводородов были сведены в Таблицу 8.

Таблица 8 – Закономерности перераспределения содержания индивидуальных углеводородов, при их сорбции на сорбентах

УВ	Сорбент	Зависимость	R ²
Ацетон	Уголь	$y = 0,0011x + 0,2085$	0,97
	Силикагель	$y = 0,0008x - 0,0094$	0,91
	Инертон	$y = 0,006x - 0,052$	0,95
Этилацетат	Уголь	$y = 2,8x - 20,6$	0,92
Пентан	Уголь	$y = 0,0007x + 0,2481$	0,89
	Силикагель	$y = 1,08x - 28,97$	0,93
	Инертон	$y = 1,006x - 12,201$	0,95
Гексан	Уголь	$y = 0,004x + 0,284$	0,97
	Силикагель	$y = 0,6x - 17,3$	0,92
	Инертон	$y = 1,4x - 2,4$	0,90
Бензол	Уголь	$y = 0,014x + 1,544$	0,94
	Силикагель	$y = 0,004x + 0,160$	0,95
	Инертон	$y = 0,004x + 0,990$	0,93
Октан	Уголь	$y = -1,0x + 131,6$	0,93
	Силикагель	$y = -0,018x + 3,651$	0,97
	Инертон	$y = -0,004x + 5,352$	0,90
Толуол	Уголь	$y = -0,0005x + 0,5341$	0,93
	Силикагель	$y = -0,0007x + 0,5856$	0,93
	Инертон	$y = -0,0003x + 0,5119$	0,90
Нонан	Уголь	$y = -0,25x + 28,54$	0,94
	Силикагель	$y = -0,13x + 21,42$	0,91
	Инертон	$y = -0,024x + 10,805$	0,95
<p><u>Примечание:</u> УВ – углеводород, R² – величина адекватности аппроксимирующей функции</p>			

Как видно из Таблицы 8, регрессионные зависимости представляют собой линейные уравнения, в которых функцией выступает коэффициент перераспределения углеводорода между жидкой и паровой фазами, а аргументом температура нагрева образца. Величина коэффициента детерминации во всех случаях более 0,89.

3.3 Регрессионная модель изменения состава паровой фазы горючих жидкостей обращающихся на объектах нефтегазового комплекса

Описание процессов изменения индивидуальных углеводородов и установление зависимостей между входными и выходными данными, так же называемыми факторами и параметрами, неразрывно связано с составлением математических моделей, то есть с математическим моделированием.

Рассмотрим некоторые понятия моделей, и отметим принципы их построения. В стандарте [123] под моделью понимаются упрощённая объект-система, описывающая основные характеристики более сложной системы (реального объекта, процесса, явления). В ином государственном стандарте [124] модель – сущность, воспроизводящая явление, объект или свойство объекта реального мира, а математическая модель: модель, в которой сведения об объекте моделирования представлены в виде математических символов и выражений. В единой системе конструкторской документации модель – это сущность, воспроизводящая свойства реального изделия [125].

В учебной литературе термин модель обозначает: абстрактное описание системы (объекта, процесса, проблемы, понятия) в некоторой форме, отличной от формы их реального существования [126]; материальный или мысленно представляемый объект, который в процессе изучения предмета, явления или процесса замещает объект-оригинал, сохраняя те его характерные особенности, которые важны для исследования [127]; мысленно представляемая или материально реализованная система, которая отображает или воспроизводит объект исследования, и способна замещать его так, что изучение модели дает нам новую информацию об объекте» [128].

Единение смыслов приведённых понятий «модель» содержится в том, что она искусственно создаётся и реализуется для воспроизведения набора свойств искомого объекта.

В главе 3.1 и 3.2 были определены коэффициенты перераспределения функционального и индивидуального углеводородного состава. В качестве

воздействующего фактора была выбрана температура нагрева образца.

Регрессионная модель изменения содержания соединений компонентов в паровой фазе горючих жидкостей, в зависимости от условий парофазного анализа имеет вид:

$$y = kT + b, \text{ где} \quad (13)$$

y – отклик (содержание компонента), ед; k – коэффициент при факторе T ; T – фактор (температура образца), °С; b – свободный член уравнения регрессии

Для ацетона, этилацетата, пентана, гексана и бензола, зависимость возрастающая. Физическим смыслом, возрастающей функции при уменьшении знаменателя дроби, является сопутствующее уменьшение содержания углеводорода в паровой фазе при нагреве образца. Для октана характер зависимости убывающий, с физической точки зрения это означает, что в процессе нагрева образца содержание октана увеличивается. Величины адекватностей аппроксимирующей функции во всех случаях составили более 0,89.

Установлено, что изменения содержания индивидуальных углеводородов в составе многокомпонентных смесей описываются линейными уравнениями. При этом содержание ацетона, этилацетата, гомологического ряда алканов $C_5 - C_6$ уменьшается, а октана, толуола, нонана увеличивается.

3.4 Определение поправочных коэффициентов при расчёте среднеповерхностной интенсивности теплового излучения пожаров проливов

Одним из наиболее частых событий, которые могут являться причинами аварийных пожароопасных ситуаций является разгерметизация технологического оборудования. В этом случае подлежит рассмотрению сценарий развития пожара пролива горючих жидкостей.

Заметим, что расчет среднеповерхностной интенсивности теплового излучения пожаров проливов, представленный в ГОСТе [7] полностью дублирует

расчет, содержащийся в Приказе МЧС [14]. Также в своде правил [10] приведен расчет среднеповерхностной интенсивности теплового излучения, но менее информативный. Методология определения пожароопасных свойств веществ, в частности для смесей веществ, допускает использование показателей пожарной опасности наиболее опасного компонента. Также допускается определять некоторые физические величины для многокомпонентных смесей жидкостей по компонентам, для которых данные физические величины максимальны. Как было ранее отмечено, для многокомпонентных жидкостей характерен процесс дифференцированного испарения, связанный с перераспределением компонентов в паровой фазе.

Расчёт интенсивности теплового излучения от пожара пролива горючих жидкостей основан на определении физических величин, по указанным ниже зависимостям. Метод расчёта подразумевает определение интенсивности теплового излучения по зависимости:

$$q = E_f F_q \tau, \text{ где} \quad (14)$$

E_f – среднеповерхностная интенсивность теплового излучения пламени, кВт/м²;
 F_q – угловой коэффициент облученности, ед; τ – коэффициент пропускания атмосферы, ед.

$$E_f = \frac{0,4 m^{\cdot} H_{cr}}{(1+4\frac{L}{d})}, \text{ где} \quad (15)$$

m^{\cdot} – удельная массовая скорость выгорания, кг/(м²с); H_{cr} – удельная теплота сгорания, кДж/кг; L – длина пламени, м; 0,4 – коэффициент пропорциональности между зависимой и независимыми переменными

Так как ГОСТ [7] и приказ [14] допускают расчёты величин, являющихся независимыми переменными при определении E_f по указанным для них формулам, то был проведён расчёт таких функций как: удельная теплота испарения, массовая скорость выгорания, длина пламени, среднеповерхностная интенсивность теплового излучения пламени в последовательном порядке. Все указанные величины рассчитывались для каждого компонента, входящего в

состав объектов исследования, а именно автомобильного бензина АИ-95, растворителя 646 и керосина.

Расчёт был проведён в программе Microsoft Excel. Весьма важным замечанием является тот факт, что в ниже представленных Таблицах 9-13 не проводилось округления результата по принятым правилам, так как конечной функцией является среднеповерхностная интенсивность теплового излучения пламени. Также это объясняется особенностью расчётов в Excel, заключающейся в том, что увеличение или уменьшение разрядности через соответствующие кнопки на программной ленте, не приводит к изменению этой разрядности при ссылке на ячейку в случае расчёта.

Удельная теплота испарения – это физическая величина, показывающая какое количество теплоты необходимо сообщить телу, что перевести его из жидкого состояния в газообразное. Формула для её определения представлена ниже:

$$L_{\text{исп}} = \frac{19,173 \cdot 10^3 \cdot B \cdot T_a^2}{(T_a C_a + 273,2)^2 \cdot M} \quad \text{где} \quad (16)$$

$L_{\text{исп}}$ – удельная теплота испарения, кДж/кг; B , C_a – константы Антуана для давления, измеряемого в кПа; T_a – начальная температура нагретой жидкости, К; M – молярная масса, кг/кмоль;

Константы Антуана и молярные массы для компонентов жидкости были взяты из справочных данных [129], начальная температура нагретого жидкого компонента была принята равной 20°C (293 К).

Так, для пентана константа Антуана $B = 1062,150$; константа Антуана $C_a = 231,678$; начальная температура компонента $T_a = 293$ К, молярная масса пентана $M = 72,2$ кг/кмоль. Тогда удельная теплота испарения будет равна:

$$L_{\text{исп}} = \frac{19,173 \cdot 10^3 \cdot 1062,150 \cdot 293^2}{(293 + 231,678 + 273,2)^2 \cdot 72,2} = \frac{1748280712806}{45963192} = 38,037 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} \quad (17)$$

Результаты расчётов удельной теплоты испарения компонентов бензина АИ-95 по формуле 16 представлены в Таблице 9.

Таблица 9 – Расчёт удельной теплоты испарения компонентов АИ-95

Компонент	B	C_a	M , кг/кмоль	$L_{исп}$, кДж/кг
н-пентан	1062,150	231,678	72,2	38,037
н-гексан	1166,247	223,661	86,2	35,695
МТБЭ	708,690	179,900	88,2	23,772
гептан	1295,405	219,819	100,2	34,443
бензол	1295,405	219,916	78,1	44,178
октан	1379,556	211,896	114,2	32,842
толуол	1457,290	231,827	92,1	40,896
нонан	1510,695	211,502	128,3	32,044
этилбензол	1590,660	229,581	106,2	38,931
м-ксилол	1906,796	234,917	106,2	46,048
п-ксилол	1537,082	223,608	106,2	38,190
декан	1809,975	227,700	142,3	33,217
о-ксилол	1575,114	223,579	106,2	39,138
пропилбензол	1627,827	220,499	120,2	36,017
1-метил-3(4)-этилбензол (м-этилтолуол)	1676,538	228,092	120,2	36,389
1,3,5-триметилбензол (мезитилен)	1691,940	224,177	120,2	37,088
1-метил-2-этилбензол (о- этилтолуол)	1732,109	228,092	120,2	37,595
ундекан	2102,959	242,574	156,3	33,857
1,2,4-триметилбензол (псевдокумол)	1581,038	214,019	120,2	35,566
1,2,3-триметилбензол (гемеллитол)	1791,164	227,844	120,2	38,902
додекан	2463,739	253,884	170,3	35,407
1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол)	1693,156	195,234	134,2	35,818
1,2,3,5-тетраметилбензол (изодурол)	1693,156	195,234	134,2	35,818
тридекан	2468,910	250,310	184,4	33,056
тетрадекан	1950,497	190,513	198,4	28,260
<u>Примечание:</u> B , C_a – константы Антуана для давления, измеряемого в кПа; M – молярная масса компонента, кг/кмоль; $L_{исп}$ – удельная теплота испарения, кДж/кг				

Полученный ответ необходимо перевести из Дж/кг в кДж/кг, для подстановки в следующую форму при расчёте массовой скорости выгорания. Массовая скорость выгорания – это физическая величина, показывающая

скорость выгорания компонента с единицы площади. Определяется по формуле, указанной ниже:

$$m' = \frac{0.001 H_{ст}}{L_g + C_p(T_b - T_a)}, \text{ где} \quad (18)$$

$H_{ст}$ – удельная теплота сгорания, кДж/кг; L_g – удельная теплота испарения компонента, кДж/кг; C_p – удельная теплоемкость компонента, кДж/(кг·К); T_b – температура кипения жидкости при атмосферном давлении, К; T_a – температура окружающей среды, К.

Температура кипения при постоянном давлении является постоянной величиной и может быть взята из справочных данных [130]. Температура окружающей среды зависит от географического и антропогенного фактора. Величины удельной теплоемкости жидкости были взяты из источника [131] либо принимались равными 2000 Дж/кг·К. Перевод удельной теплоемкости из кал/г°С в кДж/кгК осуществлялся в соответствии с тем, что 1 калория = 4,19 джоулям, 1 г = $1 \cdot 10^{-3}$ кг. Для этих целей применялся онлайн-конвертер specific heat converter [132]. Теплоты сгорания компонентов были взяты из базы данных [133].

Для пентана удельная теплота сгорания $H_{ст} = 45350$ кДж/кг; удельная теплота испарения $L_g = 38,037$ кДж/кг; удельная теплоемкость $C_p = 2,26$ кДж/(кг·К), – температура кипения пентана при атмосферном давлении $T_b = 309$ К. Подставляя значения в формулу 18 получаем:

$$m' = \frac{0,001 \cdot 45350}{38,037 + 2,26 \cdot (309 - 273)} = \frac{45,350}{119,39653} = 0,3798 \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \quad (19)$$

Результаты расчётов удельных массовых скоростей выгорания округлялись до 4-го знака после запятой. Этой обусловлено тем, чтобы при верификации результатов с помощью калькулятора и программы Excel не было расхождений. Полученные данные по расчётам удельной массовой скорости выгорания были сведены в Таблицу 10.

Таблица 10 – Удельная массовая скорость выгорания различных компонентов бензина АИ-95

Компонент	$H_{сг}$, кДж/кг	L , кДж/кг	C_p , кДж/кг*К	T_b , К	m' , кг/(м ² *с)
н-пентан	45350	38,037	2,26	309	0,3798
н-гексан	45110	35,695	2,00	341	0,2627
МТБЭ	35522	23,772	2,00	328	0,2655
гептан	44920	34,443	2,05	371	0,1909
бензол	40580	44,178	2,05	353	0,1949
октан	44790	32,842	2,00	398	0,1584
толуол	40940	40,896	1,78	383	0,1730
нонан	44680	32,044	2,10	429	0,1239
этилбензол	41320	38,931	2,00	409	0,1329
м-ксилол	42830	46,048	1,66	412	0,1547
п-ксилол	41210	38,190	1,66	412	0,1532
декан	44600	33,217	2,00	449	0,1156
о-ксилол	41220	39,138	1,72	416	0,1446
пропилбензол	41570	36,017	1,67	432	0,1379
1-метил-3(4)-этилбензол (м-этилтолуол)	41540	36,389	2,00	432	0,1172
1,3,5-триметилбензол (мезитилен)	41540	37,088	1,64	437	0,1357
1-метил-2-этилбензол (о-этилтолуол)	41540	37,595	2,00	438	0,1130
ундекан	44530	33,857	2,09	469	0,1005
1,2,4-триметилбензол (псевдокумол)	41540	35,566	2,00	442	0,1112
1,2,3-триметилбензол (гемеллитол)	41540	38,902	2,00	448	0,1068
додекан	44470	35,407	2,09	489	0,0912
1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол)	41790	35,818	2,00	464	0,1000
1,2,3,5-тетраметилбензол (изодурол)	41790	35,818	2,00	471	0,0968
тридекан	44420	33,056	2,09	508	0,0846
тетрадекан	44380	28,260	2,09	525	0,0800

Примечание: $H_{сг}$ – удельная теплота сгорания, кДж/кг; L – длина пламени, м; C_p – удельная теплоемкость жидкости, кДж/(кгК); T_b – температура кипения жидкости при атмосферном давлении, К; m' – удельная массовая скорость выгорания, кг/(м²с)

Из Таблицы видно, что наибольшей удельной массовой скоростью выгорания из содержащихся в бензине АИ-95 компонентов обладает н-пентан

0,3798 кг/м²с, наименьшей – тетрадекан со значением 0,0800 кг/м²с. По полученным данным построена зависимость массовой скорости выгорания от температуры кипения компонента, указанная на Рисунке 76.

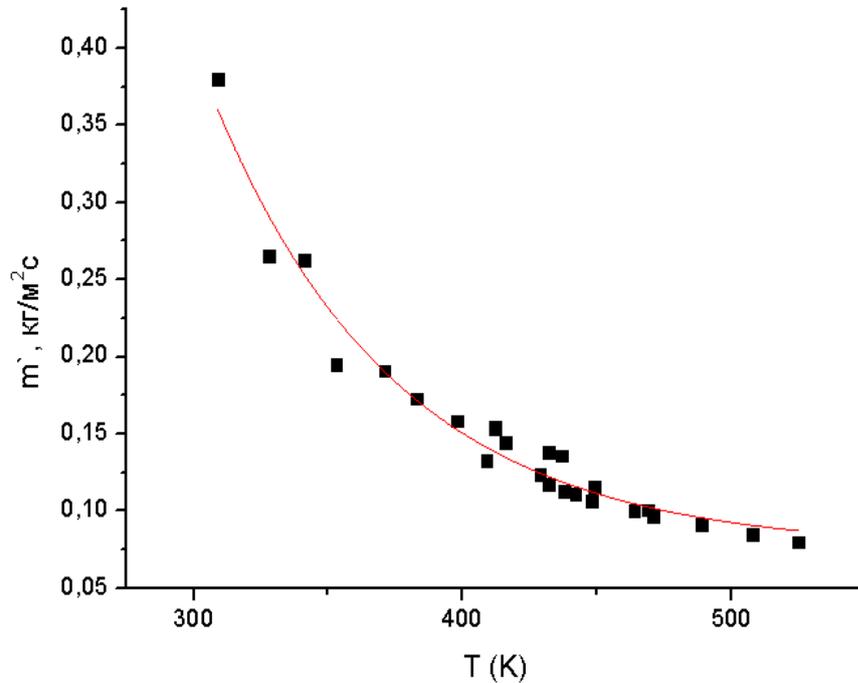


Рисунок 76 – Зависимость удельной массовой скорости выгорания от температуры кипения компонента бензина АИ-95

Как видно из Рисунка 76 зависимость массовой скорости выгорания от температуры кипения компонента описывается экспоненциальным уравнением, величина адекватности аппроксимации составляет 0,97:

$$m' = m'_0 + A \exp(R_0 T), \text{ где} \quad (20)$$

m'_0 – удельная массовая скорость выгорания, соответствующая правой границе аппроксимируемого диапазона; A – предэкспоненциальный множитель; R – кривизна экспоненты; T – температура кипения компонента

Подставляя значения коэффициентов в уравнение (20) получаем:

$$m' = 0,07 + 26 \exp(-0,015T), \text{ где} \quad (21)$$

После расчёта массовой скорости выгорания определялась величина длины пламени каждого компонента по указанной ниже формуле:

$$L = 42d \left(\frac{m'}{\rho_a \sqrt{gd}} \right)^{0,61}, \text{ где} \quad (22)$$

m' – удельная массовая скорость выгорания компонента, кг/м²с;
 ρ_a – плотность окружающего воздуха, при 20°C 1,2 кг/м³; g – ускорение свободного падения, м/с²; d – диаметр пролива; 42 – коэффициент пропорциональности между функцией и аргументами

Таблица 11 – Длины пламён компонентов бензина АИ-95

Компонент	m' , кг/(м ² *с)	L, м
н-пентан	0,3798	25,70
н-гексан	0,2627	20,53
МТБЭ	0,2655	20,66
гептан	0,1909	16,89
бензол	0,1949	17,11
октан	0,1584	15,07
толуол	0,1730	15,91
нонан	0,1239	12,98
этилбензол	0,1329	13,55
м-ксилол	0,1547	14,86
п-ксилол	0,1532	14,78
декан	0,1156	12,44
о-ксилол	0,1446	14,26
пропилбензол	0,1379	13,85
1-метил-3(4)-этилбензол (м-этилтолуол)	0,1172	12,55
1,3,5-триметилбензол (мезитилен)	0,1357	13,72
1-метил-2-этилбензол (о-этилтолуол)	0,1130	12,27
ундекан	0,1005	11,42
1,2,4-триметилбензол (псевдокумол)	0,1112	12,15
1,2,3-триметилбензол (гемеллитол)	0,1068	11,86
додекан	0,0912	10,77
1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол)	0,1000	11,39
1,2,3,5-тетраметилбензол (изодурол)	0,0968	11,16
тридекан	0,0846	10,28
тетрадекан	0,0800	9,94

Примечание: m' – удельная массовая скорость выгорания, кг/(м²с); L – длина пламени, м

Как видно из таблицы наибольшей длиной пламени обладает н-пентан со значением 25,70 метров.

Далее был проведён расчёт среднеповерхностной интенсивности излучения при реализации пожара пролива каждого компонента бензина по формуле:

$$E_f = \frac{0,4 m' H_{CG}}{(1+4\frac{L}{d})}, \text{ где} \quad (23)$$

m' – удельная массовая скорость выгорания, кг/(м²с); H_{CG} – удельная теплота сгорания, кДж/кг; L – длина пламени, м; 0,4 – коэффициент пропорциональности между зависимой и независимыми переменными

Для пентана удельная массовая скорость выгорания $m' = 0,3798$ кг/(м²с); удельная теплота сгорания $H_{CG} = 45350$ кДж/кг; длина пламени $L = 25,70$ м. Подставляя значения в формулу 23 получаем:

$$E_f = \frac{0,4 * 0,3798 * 45350}{(1+4\frac{25,70}{10})} = \frac{6889,572}{11,28} = 610,7 = 611 \frac{\text{кВт}}{\text{м}^2} \quad (24)$$

Результаты расчётов среднеповерхностной интенсивности излучения для компонентов бензина АИ-95 были сведены в Таблицу 12.

Таблица 12 – Результаты расчётов величин среднеповерхностной интенсивности излучения пламени при горении различных компонентов бензина АИ-95

Компонент	m' , кг/(м ² *с)	$H_{сг}$, кДж/кг	T_b , К	L , м	E_f , кВт/м ²
н-пентан	0,3798	45350	309	25,70	611
н-гексан	0,2627	45110	341	20,53	515
МТБЭ	0,2655	35522	328	20,66	407
гептан	0,1909	44920	371	16,89	442
бензол	0,1949	40580	353	17,11	403
октан	0,1584	44790	398	15,07	404
толуол	0,1730	40940	383	15,91	386
нонан	0,1239	44680	429	12,98	358
этилбензол	0,1329	41320	409	13,55	342
м-ксилол	0,1547	42830	412	14,86	382
п-ксилол	0,1532	41210	412	14,78	366
декан	0,1156	44600	449	12,44	345
о-ксилол	0,1446	41220	416	14,26	356
пропилбензол	0,1379	41570	432	13,85	350
1-метил-3(4)-этилбензол (м-этилтолуол)	0,1172	41540	432	12,55	324
1,3,5-триметилбензол (мезитилен)	0,1357	41540	437	13,72	348
1-метил-2-этилбензол (о-этилтолуол)	0,1130	41540	438	12,27	318
ундекан	0,1005	44530	469	11,42	321
1,2,4-триметилбензол (псевдокумол)	0,1112	41540	442	12,15	315
1,2,3-триметилбензол (гемеллитол)	0,1068	41540	448	11,86	309
додекан	0,0912	44470	489	10,77	306
1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол)	0,1000	41790	464	11,39	301
1,2,3,5-тетраметилбензол (изодурол)	0,0968	41790	471	11,16	296
тридекан	0,0846	44420	508	10,28	294
тетрадекан	0,0800	44380	525	9,94	285
Примечание: m' – удельная массовая скорость выгорания, кг/(м ² с); $H_{сг}$ – удельная теплота сгорания, кДж/кг; T_b – температура кипения жидкости при атмосферном давлении, К; L – длина пламени, м; C_p – удельная теплоемкость жидкости, кДж/(кг·К); E_f – среднеповерхностная интенсивность теплового излучения пламени					

Как видно из Таблицы 12 наибольшей среднеповерхностной интенсивностью теплового излучения обладает н-пентан, со значением равным

611 кВт/м². По полученным данным была построена зависимость среднеповерхностной интенсивности теплового излучения пламени от температуры кипения компонента, представленная на рисунке 77.

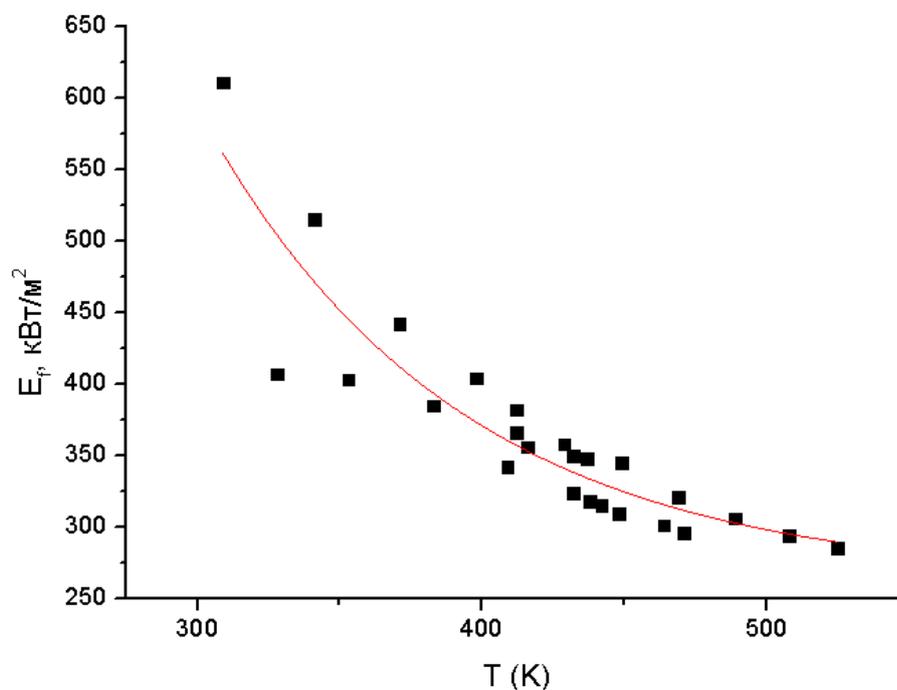


Рисунок 77 – Зависимость среднеповерхностной интенсивности теплового излучения пламени компонентов бензина АИ-95 от температуры кипения

Как видно из Рисунка 77 зависимость среднеповерхностной интенсивности теплового излучения пламени от температуры кипения компонента описывается экспоненциальным уравнением вида, критерий детерминации составляет 0,83:

$$E_f = E_{f_0} + A \exp(R_0 T), \text{ где} \quad (25)$$

E_{f_0} – начальная среднеповерхностная интенсивность теплового излучения пламени, соответствующая правой границе аппроксимируемого диапазона; A – предэкспоненциальный множитель; R_0 – кривизна экспоненты; T – температура кипения компонента

Подставляя значения коэффициентов в уравнение (25) получаем:

$$E_f = 263 + 9554 \exp(-0,011T) \quad (26)$$

Аналогичные расчёты были проведены для растворителя 646, и керосина. Полученные результаты расчета отражены в Таблице 13.

Таблица 13 – Результаты расчётов величин компонентов растворителя 646и керосина

Компонент	T_b, K	$L_{исп}, кДж/кг$	$m', кг/(м^2с)$	$L, м$	$E_f, кВт/м^2$
Растворитель 646					
ацетон	329	56,273	0,1742	15,98	296
этилацетат	350	37,834	0,1276	13,21	192
толуол	384	40,896	0,1741	15,97	386
Керосин					
нонан	429	32,044	0,1239	12,98	358
декан	449	33,217	0,1156	12,44	345
ундекан	469	33,857	0,1005	11,42	321
додекан	489	35,407	0,0912	10,77	306
тридекан	508	33,056	0,0846	10,28	294
Примечание: T_b – температура кипения жидкости при атмосферном давлении, К; m' – удельная массовая скорость выгорания, кг/(м ² с); $H_{сг}$ – удельная теплота сгорания, кДж/кг; $L_{исп}$ – удельная теплота испарения, кДж/кг; L – длина пламени, м; E_f – среднеповерхностная интенсивность теплового излучения пламени, кВт/м ²					

Как видно из таблицы 13 наибольшей среднеповерхностной интенсивностью теплового излучения обладает толуол со значением 386 кВт/м² из числа компонентов паровой фазы растворителя. В составе паровой фазы керосина самое большое значение среднеповерхностной интенсивностью у нонана 358 кВт/м². Также стоит отметить, что в случае растворителя 646 максимальной среднеповерхностной интенсивностью теплового излучения пламени обладает компонент с наибольшей температурой кипения, в отличие от керосина, которого наблюдается обратная связь: с увеличением температуры кипения уменьшается среднеповерхностная интенсивность излучения компонента. Для керосина были построены зависимости удельной массовой скорости выгорания и среднеповерхностной интенсивности излучения о температуры кипения (Рисунки 78-79).

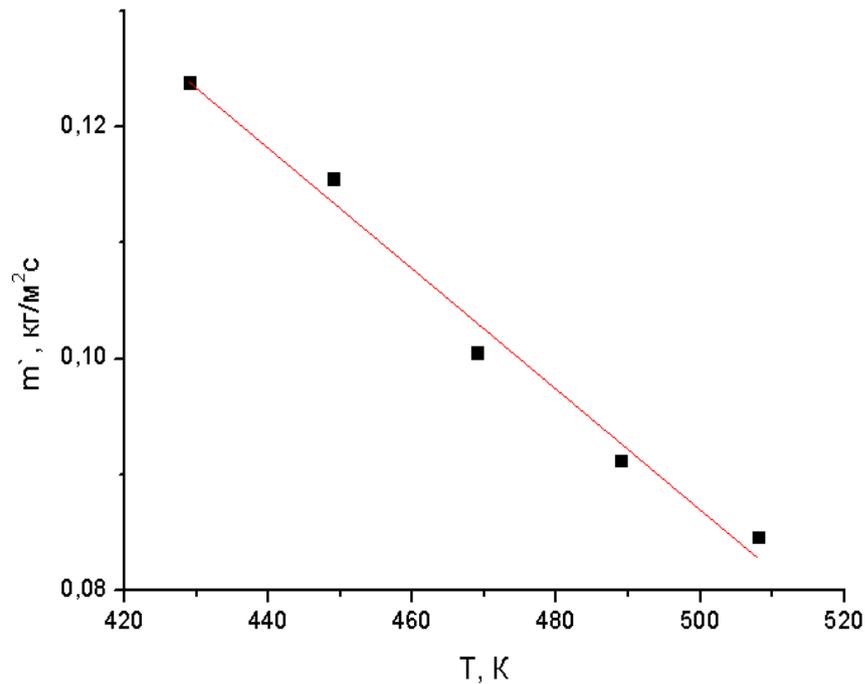


Рисунок 78 – Зависимость удельной массовой скорости выгорания от температуры кипения компонентов керосина

$$m' = 0,35 - 5,2T, \text{ где} \quad (27)$$

m' – удельная массовая скорость выгорания компонентов керосина;
 T – температура кипения компонентов керосина

На рисунке 78 представлен график зависимости удельной массовой скорости выгорания от температуры кипения. Формула зависимости представлена линейным уравнением. Коэффициент корреляции Пирсона между аргументом и функцией составляет минус 0,99, коэффициент детерминации R^2 0,98.

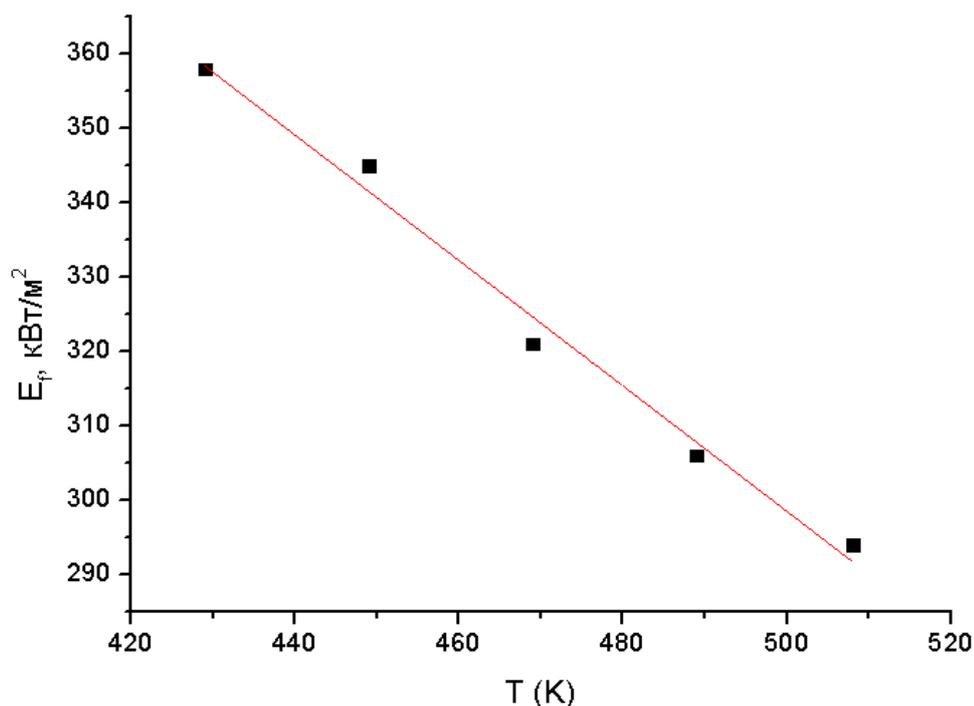


Рисунок 79 – Зависимость среднеповерхностной интенсивности излучения от температуры кипения компонентов керосина

$$E_f = 720 - 0,8T, \text{ где} \quad (28)$$

E_f – среднеповерхностная интенсивность теплового излучения компонента, кВт/м²; T – температура кипения компонента, К.

На рисунке 79 представлен график зависимости среднеповерхностной интенсивности излучения от температуры кипения компонентов керосина. Так же как и в случае с удельной массовой скоростью выгорания, зависимость может быть аппроксимирована прямой линией. Коэффициент корреляции Пирсона составляет минус 0,99, коэффициент детерминации R^2 0,98.

Для многокомпонентных смесей жидкостей допускается определение значений E_f и m' по компонентам, для которых они максимальны. Следуя данному принципу, можно сделать вывод о том, что многокомпонентная жидкость в рамках расчёта интенсивности теплового излучения может быть рассмотрена как однокомпонентная. Ранее было установлено, что в паровой фазе по мере увеличения температуры регистрируется перераспределение компонентов, которое характеризуется высвобождением более тяжёлых веществ

смеси. Принимая во внимание принцип рассмотрения, также явления перераспределения компонентов можно представить многокомпонентную жидкость как однокомпонентную, но с изменяющимся наиболее опасным компонентом, ввиду дифференцированного испарения жидкости. При этом удельная массовая скорость выгорания является аргументом при расчёте функции – среднеповерхностной интенсивности теплового излучения. С определенной достоверностью можно говорить о том, что чем меньше температура кипения компонента, тем больше величина среднеповерхностной интенсивности. Как показали результаты хроматографического анализа, паровая фаза насыщена компонентами с меньшими температурами кипения.

Качественное изменение наиболее опасного компонента влечёт за собой перерасчёт среднеповерхностной интенсивности теплового излучения с помощью поправочных коэффициентов, представленных ниже:

$$\varepsilon_{max}^i = \frac{E_{fi}}{E_{fmax}}, \text{ где} \quad (29)$$

ε_{max}^i – поправочный коэффициент, ед.; E_{fj} – среднеповерхностная интенсивность теплового излучения пламени i -го компонента; E_{fmax} – максимальная среднеповерхностная интенсивность теплового излучения пламени из числа компонентов.

Рассчитаем коэффициент ε для декана. Для бензина по таблице 14 определим, что наибольшая среднеповерхностная интенсивность у пентана, соответственно $E_{fmax} = 611$ кВт/м², среднеповерхностную интенсивность для декана обозначим как E_{fdec} , значение 345 кВт/м², тогда:

$$\varepsilon_{max}^{dec} = \frac{E_{fdec}}{E_{fmax}} = \frac{345}{611} = 0,57 \quad (30)$$

Следовательно, возможно упорядочивание компонентного состава бензина по убыванию среднеповерхностной интенсивности излучения и поправочного коэффициента, от максимального к минимальному значению. Результаты отображены в сводной Таблице 14.

Таблица 14 – Сводная таблица результатов среднеповерхностной интенсивности излучения для компонентов горючих жидкостей

Компонент	E_f , кВт/м ²	ε_{max}^i
Бензин АИ-95		
н-пентан	611	1,00
н-гексан	515	0,84
гептан	442	0,72
МТБЭ	407	0,67
октан	404	0,66
бензол	403	0,66
толуол	386	0,63
м-ксилол	382	0,62
п-ксилол	366	0,60
нонан	358	0,59
о-ксилол	356	0,58
пропилбензол	350	0,57
1,3,5-триметилбензол (мезитилен)	348	0,57
декан	345	0,57
этилбензол	342	0,56
1-метил-3(4)-этилбензол (м-этилтолуол)	324	0,53
ундекан	321	0,53
1-метил-2-этилбензол по (о-этилтолуол)	318	0,52
1,2,4-триметилбензол (псевдокумол)	315	0,52
1,2,3-триметилбензол (гемеллитол)	309	0,51
додекан	306	0,50
1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол)	301	0,49
1,2,3,5-тетраметилбензол (изодурол)	296	0,48
тридекан	294	0,48
тетрадекан	285	0,47
Растворитель 646		
Толуол	386	1,00
Ацетон	296	0,77
Этилацетат	192	0,50
Керосин		
нонан	358	1,00
декан	345	0,96
ундекан	321	0,90
додекан	306	0,85
тридекан	294	0,82

Таким образом проведён расчёт удельной теплоты испарения, длины пламени, удельной массовой скорости выгорания и среднеповерхностной интенсивности излучения пламени при пожарах проливов компонентов автомобильного бензина АИ-95, растворителя 646, керосина.

Установлены зависимости значений удельной массовой скорости выгорания и среднеповерхностной интенсивности от температуры кипения компонента, величина адекватности аппроксимации для бензина АИ-95 составляет 0,83, для компонентного состава керосина 0,98. Для растворителя 646 аппроксимация не проводилась ввиду малого количества точек. Перераспределение компонентов паровоздушной среды является причиной изменения наиболее опасного компонента для которого E_f максимально.

Показано, что с увеличением температуры кипения уменьшается среднеповерхностная интенсивность излучения. Однако, исходя из расчётов, не всегда наиболее легкокипящий компонент является наиболее опасным (например, для растворителя 646 наиболее опасным компонентом является толуол, одновременно с этим являясь наиболее высококипящим). Для таких случаев необходимо упорядочивание компонентного состава от максимального значения среднеповерхностной интенсивности до минимальной. При высвобождении более тяжёлых компонентов в паровоздушную среду, необходимо подстановка в поправочных коэффициентов ϵ , учитывающих перераспределение компонентного состава паровоздушной среды, в формулу для расчёта среднеповерхностной интенсивности теплового излучения пламени.

3.5 Разработка методики постадийного парофазного анализа горючих жидкостей при исследовании аварийных пожароопасных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса

Методики анализа горючих жидкостей неразрывно связаны с установлением качественного и количественного состава. Для установления любого состава (элементного, индивидуального, компонентного, группового, функционального) необходимо проводить измерения, поэтому методики анализа по существу являются методиками выполнения измерений.

В статье 2 федерального закона [134], сфера регулирования которого распространяется на измерения при обеспечении пожарной безопасности, одним из основных понятий является методика (метод) измерений. В соответствии с [134] методика (метод) измерений – совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности. Стоит отметить существенный факт, что понятия «методика» и «метод» не разграничены в соответствии с нормативно-правовым актом, устанавливающим правовые основы обеспечения единства измерений в Российской Федерации. Иные понятия методик закреплены в различных рекомендациях [135-137].

Результаты измерений должны быть точными. Точность интегральное понятие, содержащее в себе понятия правильность и прецизионность. Каждый из терминов имеет толкование в ГОСТе [138].

В методиках, предназначенных для анализа горючих жидкостей конкретными операциями, являются этапы решения задач обнаружения, диагностики и/или идентификации горючих жидкостей. Ранее нами была рассмотрена общая аналитическая схема исследования горючих жидкостей, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса из которой видно, что этап анализа проводится после отбора пробы и транспортировки её в лабораторию. Непосредственный анализ образца является неотъемлемой частью исследования.

В настоящей работе анализ горючих жидкостей проводился методом циркуляционного парофазного анализа в сочетании с инфракрасной

спектроскопией и газожидкостной хроматографией.

Для наглядного представления совокупности операций необходимых для достижения результата, при реализации методики парофазного анализа в сочетании с инфракрасной спектроскопией и газожидкостной хроматографией, была составлена блок-схема, указанная на Рисунке 80.

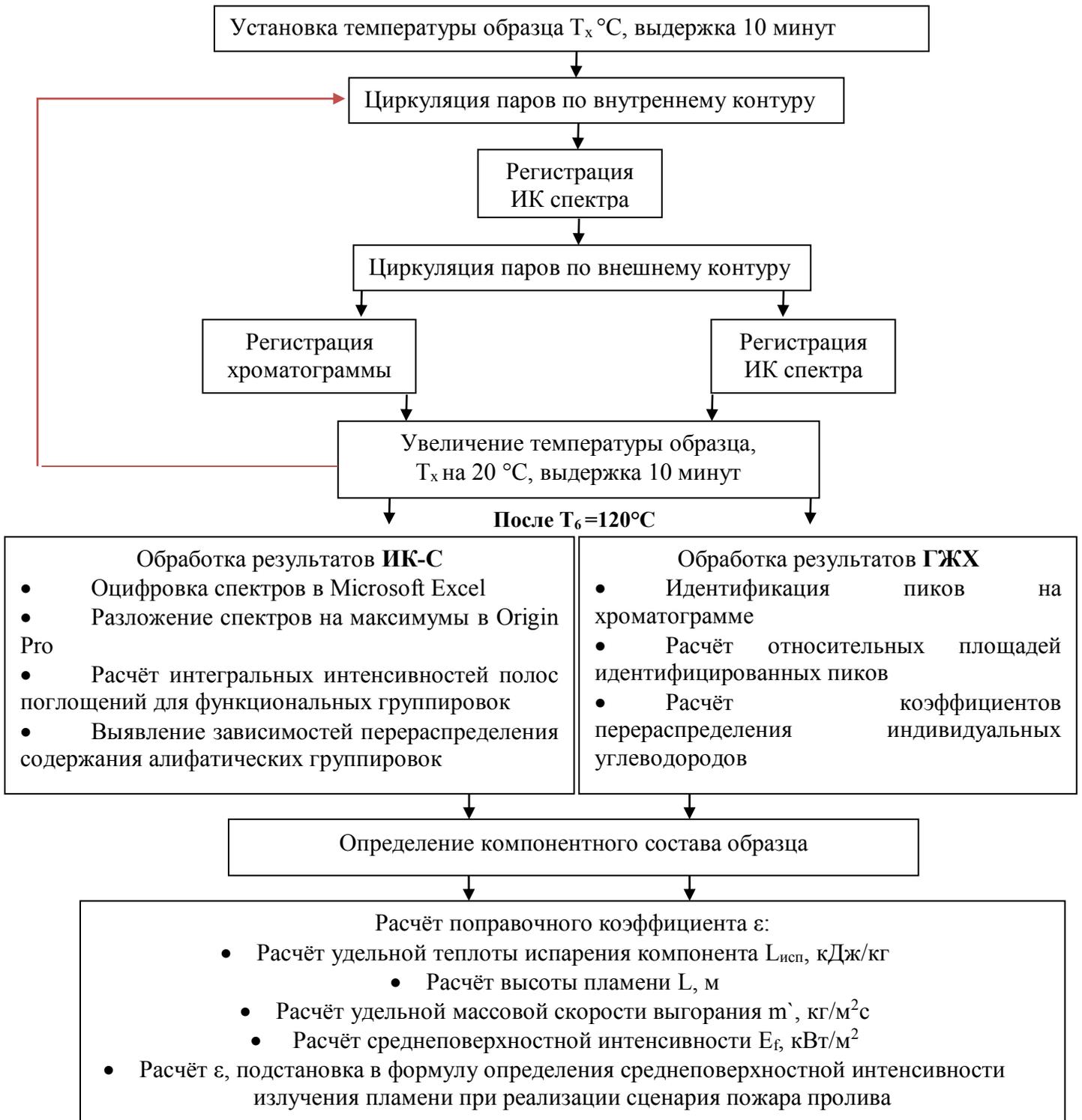


Рисунок 80 – Блок-схема методики ПФА при исследовании АПС на объектах НГК

На блок-схеме температура обозначена как T_x . Увеличение подстрочного индекса на +1, обозначает повышение температуры нагрева на $+20^{\circ}\text{C}$. Нагрев образца проводится последовательно от начальной температуры T_1 до конечной T_6 . Информация по нагреву образца представлена в Таблице 15.

Таблица 15 – Величины значений температур нагрева аликвота образца

Обозначение температуры T_x	Величина значения, $^{\circ}\text{C}$
T_1	20
T_2	40
T_3	60
T_4	80
T_5	100
T_6	120

Перед анализом необходимо провести ряд предварительных операций. Все элементы установки циркуляционного парофазного продуваются компрессором в течение 5 минут, трубка заполняется сорбентом. Включается хроматограф, задается режим измерения, проводится анализ холостой пробы на предмет выявления артефактов. В случае выявления, необходимо провести кондиционирование колонки хроматографа. Перед включением ИК-спектрометра необходимо провести замену осушительного патрона, либо поместить сорбент осушительного патрона в муфельную печь, выдержать при 100°C , в течение 2 часов. Далее ИК-спектрометр выводится на режим, перед снятием фонового спектра рекомендуется выдержать прибор при заданном режиме измерения в течение 30 минут.

Аликвота образца объемом 100 мкл помещается в колбу, колба закрывается крышкой и устанавливается на колбонагреватель, патрубки газовой линии, соединяются фитингами. В газовую линию монтируется стеклянная трубка с заполненным сорбентом. Колбонагреватель включается в сеть переменного тока 220 В, устанавливается температура нагрева на цифровом преобразователе, образец выдерживается при постоянной температуре 20°C , в течение 10 минут.

Затем включается микрокомпрессор и пары образца циркулируют по внутреннему контуру через газовую кювету, встроенную в отделение ИК-

спектрометра. Время прокачки составляет 20 секунд, снимается ИК–спектр паровой фазы образца в течение 60 секунд. Затем распределители потока переключаются в положение, при котором пары циркулируют по внешнему контуру, через трубку с сорбентом, время прокачки также составляет 20 секунд, регистрируется ИК-спектр паровой фазы. Также параллельно с регистрацией спектра, трубка с заполненным сорбентом устанавливается в термодесорбер хроматографа и регистрируется хроматограмма образца. Затем повышается температура нагрева образца на 20°C, последовательность действий повторяется. Одна стадия проведения анализа включает в себя: установка температуры T_x , выдержка при заданной температуре 10 минут, циркуляция паров образца при заданной температуре по внутреннему циклу с регистрацией ИК–спектра, циркуляция паров по внешнему циклу с параллельной регистрацией ИК–спектра и хроматограммы. После заключительной стадии прокачивания паров образца при максимальной температуре (120°C), приступают к обработке результатов спектрального и хроматографического анализа.

Обработка результатов, полученных при помощи инфракрасной спектроскопии (ИК-С) включает в себя: оцифровку спектров в Microsoft Excel, разложение спектров на максимумы в Origin Pro, расчёт интегральных интенсивностей полос поглощений для функциональных группировок, выявление зависимостей относительного содержания алифатических группировок.

Обработка результатов, полученных при помощи газожидкостной хроматографии (ГЖХ) включает в себя: идентификацию пиков на хроматограмме в программе «Хроматэк Аналитик 2.5», расчёт относительных площадей идентифицированных пиков, расчёт коэффициентов перераспределения индивидуальных углеводородов.

Далее проводится сравнение полученных результатов методами ИК-С и ГЖХ на предмет непротиворечивости результатов анализа компонентного состава и приступают к расчёту поправочного коэффициента ε для компонентов горючей жидкости:

- Расчёт удельной теплоты испарения компонента $L_{исп}$ кДж/кг;

- Расчёт высоты пламени L , м;
- Расчёт удельной массовой скорости выгорания m' , кг/м²с;
- Расчёт среднеповерхностной интенсивности E_f , кВт/м²;
- Расчёт поправочного коэффициента ϵ , подстановка в формулу определения среднеповерхностной интенсивности излучения пламени при реализации сценария пожара пролива

Выводы по главе 3

Описание равновесия термодинамических систем жидкость-пар основано на равенстве химических потенциалов каждого компонента в каждой из равновесных фаз. Определение давления насыщенного пара компонента бинарной смеси описывается законом Рауля. Однако данный закон не применим, когда речь идёт о многокомпонентных смесях, таких как товарные нефтепродукты. Для решения данной задачи введены коэффициенты перераспределения, которые являются отношением концентраций компонентов в жидкой и паровой фазах.

Были определены эмпирические коэффициенты перераспределения методом парофазного анализа в сочетании с инфракрасной спектроскопией. Спектры оцифровывались в программе Microsoft Excel и обрабатывались в программном пакете Origin Pro. В качестве коэффициента перераспределения были выбраны отношения функциональных группировок эфирной к алифатической, эфирной к ароматической и алифатической к ароматической. Перераспределения молекулярных структур описаны линейными уравнениями. Величины достоверности аппроксимаций R^2 во всех случаях составили более 0,9.

Также были определены эмпирические коэффициенты перераспределения методом парофазного анализа в сочетании с газожидкостной хроматографией. В качестве коэффициента перераспределения были выбраны отношения площадей пиков индивидуальных углеводородов. Изменения коэффициентов описываются линейными уравнениями, величины достоверности аппроксимаций R^2 во всех

случаях составили более 0,89.

Установлены закономерности перераспределения функциональных группировок, индивидуальных углеводородов горючих жидкостей, на основе определения эмпирических коэффициентов была составлена простая линейная регрессионная модель. Входным фактором служит температура образца в диапазоне от 20°C до 120°C, откликом является значения коэффициента перераспределения. По изменению данного коэффициента, возможно идентифицировать изменения индивидуального углеводородного состава многокомпонентных смесей таких как автомобильный бензин АИ-95, растворитель 646, керосин осветительный.

Разработана методика постадийного парофазного анализа горючих жидкостей при исследовании аварийных пожароопасных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса. Приведён расчёт корректировочного параметра при определении теплового излучения пламени для компонентов горючих жидкостей. Применение методики, во-первых, позволяет устанавливать функциональный и индивидуальный углеводородный составы горючих жидкостей, во-вторых, проводить информативный расчёт теплофизической функции – среднеповерхностной интенсивности теплового излучения пламени, с учетом перераспределения наиболее опасного компонента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе выполнения диссертационного исследования были получены следующие научные результаты:

1. Разработан способ циркуляционного парофазного анализа в сочетании с инфракрасной спектроскопией и газожидкостной хроматографией. Разработанный способ позволяет высвободить в паровую фазу горючих жидкостей компоненты с различными температурами кипения, без потери компонентов с наибольшими давлениями насыщенных паров. Сочетание методов носит взаимодополняющий характер, что способствует увеличению полноты установления компонентного состава горючих жидкостей. Возможность замены трубок с сорбентами, предназначенных для концентрирования паровой фазы, позволяет судить о селективности сорбентов по отношению к компонентам.

2. Установлены закономерности перераспределения функциональных группировок, индивидуальных углеводородов горючих жидкостей и построена регрессионная модель изменения состава паровой фазы горючих жидкостей в зависимости от условий парофазного анализа. Оценено дифференцированное испарение как явление пожароопасного характера. Показано, что при увеличении температуры горючей жидкости, происходит изменение состава паровой фазы.

3. Разработана методика постадийного парофазного анализа горючих жидкостей, предназначенная для исследования аварийных пожароопасных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евдокимова, Н.Г. Оценка современного состояния и направлений развития нефтеперерабатывающей промышленности России / Н.Г. Евдокимова, Н.Н. Лунова // Вестник экономики и менеджмента. – 2017. – № 2. – С. 39-44.
2. Сайт Министерства энергетики Российской Федерации [Электронный ресурс]. URL: <https://minenergo.gov.ru/activity/statistic> (дата обращения: 30 декабря 2018).
3. Сагдатуллин, А.М. Анализ энергоемкости и потребления электроэнергии по технологическим процессам в нефтегазовой отрасли / А.М. Сагдатуллин // Ученые записки Альметьевского государственного нефтяного института. – 2014. – Т. – 12. – № 1. – С. 71-77.
4. Статистика по пожарам в России за 2017 год [Электронный ресурс]. URL: http://www.mchs.gov.ru/activities/stats/Pozhari/2017_god (дата обращения: 1 апреля 2018).
5. Brushlinsky, N.N. World Fire Statistics–Report № 23 [Электронный ресурс] / N.N. Brushlinsky, M. Ahrens, S.V. Sokolov, P. Wagner // Center of Fire Statistics of CTIF. – 2018. – № 23. – Режим доступа: <https://www.ctif.org/world-fire-statistics>
6. Уроки, извлеченные из аварий по данным Ростехнадзора [Электронный ресурс]. URL: <http://www.gosnadzor.ru/industrial/oil/lessons/> (дата обращения: 2 апреля 2018)
7. ГОСТ Р. 12.3.047-2012 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля. [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 3 апреля 2018).
8. О промышленной безопасности опасных производственных объектов: Федеральный закон от 21 июля 1997 года № 116-ФЗ [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 4 апреля 2018).
9. О пожарной безопасности: Федеральный закон от 21 декабря 1994

года № 69-ФЗ (ред. от 23.06.2016) [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 5 апреля 2018).

10. СП 12.13130.2009 Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности (с Изменением № 1) [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 6 апреля 2018).

11. Вентцель, Е.С. Теория вероятностей / Е.С. Вентцель. – М.: Высш. шк, 1998. – 576 с.

12. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федеральный закон от 22 июля 2008 № 123-ФЗ [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 6 апреля 2018)

13. Постановление Правительства РФ от 31 марта 2009 года №272 О порядке проведения расчетов по оценке пожарного риска [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 6 апреля 2018).

14. Приказ МЧС России от 10.07.2009 № 404. Методика определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах - Приложения к приказу МЧС России №649 от 14.12.2010 г. [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 7 апреля 2018).

15. ГОСТ 12.1.044-2018 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 6 июня 2019).

16. Алексеев, С.Г. Температура вспышки. Часть I. история вопроса, дефиниции, методы экспериментального определения / С.Г. Алексеев, В.В.Смирнов, Н.М. Барбин // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – Т. 21. – № 5.

17. Алексеев, С.Г. Температура вспышки. Часть II. Расчет через давление насыщенного пара / С.Г. Алексеев, В.В. Смирнов, Н.М. Барбин // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – Т. 21. – № 10.

18. Алексеев, С.Г. Температура вспышки. Часть II. Расчет через давление насыщенного пара / С.Г. Алексеев, В.В. Смирнов, Н.М. Барбин //

Пожаровзрывобезопасность – 2014. – Т. 23. – № 3.

19. Алексеев, С.Г. Температура вспышки. Часть IV. Deskriptorный метод расчета / С.Г. Алексеев, В.В. Смирнов, Н.М. Барбин // Пожаровзрывобезопасность. – 2014. – Т. 23. – № 5.

20. Gary D.C. Analytical Chemistry 7th Edition: Seventh Edition / D. Purnendu, A. S. Kevin, D.C. Gary. - Wiley Global Education. – 2013. – 848 с.

21. Агабеков, В.Е. Нефть и газ. Технологии и продукты переработки: монография / В.Е. Агабеков, В. К. Косяков. – Минск: Белорусская наука, 2011. – 459 с.

22. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.

23. Siegel, J.A. Forensic Chemistry: Fundamentals and Applications / J.A. Siegel. – John Wiley & Sons, 2015. – 539 с.

24. Чешко, И.Д. Анализ экспертных версий возникновения пожара. В 2-х книгах / И.Д. Чешко, В.Г. Плотников. – Кн.1. – СПб.: ООО Типография «Береста», 2010. – 708 с.

25. Галишев, М.А. Обнаружение и экспертное исследование остатков горючих жидкостей-средств поджога / М.А. Галишев, И.Д. Чешко // Пожаровзрывобезопасность. – 2004. – Т. 13. – № 3. – С. 63-71.

26. РМГ 29-2013 ГСИ. Метрология. Основные термины и определения [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 15 апреля 2018).

27. ГОСТ ISO 5492-2014 Органолептический анализ. Словарь [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 20 апреля 2018).

28. Almirall, J.R. Analysis and interpretation of fire scene evidence / J.R. Almirall, K.G. Furton. – CRC Press, 2016. – 262 с.

29. Tindall, R. An evaluation of 42 accelerant detection canine teams / R. Tindall, K. Lothridge // Journal of Forensic Science. – 1995. – Т. 40. – № 4. – С. 561-564.

30. Kurz, M.E. Evaluation of canines for accelerant detection at fire scenes / M.E. Kurz // Journal of Forensic Science. – 1994. – Т. 39. – № 6. – С. 1528-1536.

31. Nowlan, M. Use of a solid absorbent and an accelerant detection canine for the detection of ignitable liquids burned in a structure fire / M. Nowlan // *Journal of forensic sciences*. – 2007. – Т. 52. – № 3. – С. 643-648.
32. Muller, D. A new method for the detection of ignitable liquid residues on arsonist suspects hands /D. Muller, A. Levy, R. Shelef // *Fire technology*. – 2014. – Т. 50. – № 2. – С. 393-402.
33. Чешко, И.Д. Анализ экспертных версий возникновения пожара. В 2-х книгах / И.Д. Чешко, В.Г. Плотников. – Кн. 2. – СПб.: ООО Типография «Береста», 2012. – 364 с.
34. Leary, P.E. Development and Applications of Portable Gas Chromatography–Mass Spectrometry for Emergency Responders, the Military, and Law-Enforcement Organizations / P.E. Leary, G.S. Dobson, J.A. Reffner // *Applied spectroscopy*. – 2016. – Т. 70. – № 5. – С. 888-896.
35. Almirall, J.R. The detection and analysis of ignitable liquid residues extracted from human skin using SPME/ J.R. Almirall // *Journal of Forensic Science*. – 2000. – Т. 45. – № 2. – С. 453-461.
36. Visotin, A. Preliminary evaluation of a next-generation portable gas chromatograph mass spectrometer (GC-MS) for the on-site analysis of ignitable liquid residues / A. Visotin, C. Lennard // *Australian Journal of Forensic Sciences*. – 2016. – Т. 48. – № 2. – С. 203-221.
37. Stauffer, E. Fire debris analysis/ E. Stauffer, J.A. Dolan, R. Newman. – Academic Press, 2007. – 672 с.
38. Dettmer-Wilde, K. Practical Gas Chromatography / K. Dettmer-Wilde, E. Werner // Springer, 2014. – 902 с.
39. Сумина, Е.Г. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение / Е.Г. Сумина, С.Н. Штыков, Н.В. Тюрина. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та. – 2006. – 112 с.
40. Шаршунова, М. Тонкослойная хроматография в фармации и клинической биохимии / М. Шаршунова, В. Шварц, Г. Михалец. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 295 с.

41. Кибардин, С.А. Тонкослойная хроматография в органической химии / С.А. Кибардин, К.А. Макаров. – М.: Химия, 1978. – 126 с.
42. Мартынов, В.Ф. Исследование дизельного топлива методом тонкослойной хроматографии в экспертных целях / В.Ф. Мартынов, Ю. Н. Бельшина // Научно-аналитический журнал Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России. – 2012. – № 4. – С. 135-139.
43. Штыков, С.Н. Мицеллярная тонкослойная хроматография: особенности и аналитические возможности / С.Н. Штыков, Е.Г. Сумина, Н. В. Тюрина. // Российский химический журнал. – 2003. Т. 47. – № 1. – С. 118-125.
44. Шеков, А.А. Исследование нативных органических растворителей методом флуоресцентной спектроскопии / А.А. Шеков, В.С. Зырянов, К.Л. Кузнецов // Вестник Восточно-Сибирского института Министерства внутренних дел России. – 2014. – № 1 (68). – С. 59-68.
45. Воронцова, А.А. Проблемы и перспективы использования пожарно-техническими специалистами современных способов обнаружения и исследования средств для поджога / А.А. Воронцова, Д.В. Калашников, А.А. Липский, О.А. Эсатов // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. – 2017. – № 2 (23). – С. 72-77.
46. Rendle, D.F. Advances in chemistry applied to forensic science / D.F. Rendle // Chemical Society Reviews. – 2005. – Т. 34. – № 12. – С. 1021-1030.
47. Houck, M.M. Forensic Chemistry / M.M. Houck. – Academic Press, 2015. – 492 с.
48. Бельшина, Ю.Н. Пожарно-техническая экспертиза: учебник / Ю.Н. Бельшина, М.А. Галишев, Ф.А. Дементьев. – СПб.: Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, 2014. – 453 с.
49. McCurdy, R.J. The use of vapour phase ultra-violet spectroscopy for the analysis of arson accelerants in fire scene debris / J.R. McCurdy, T. Atwell, M.D. Cole // Forensic science international. – 2001. – Т. 123. – № 2-3. – С. 191-201.

50. Тарасевич, Б.Н. Ик спектры основных классов органических соединений / Б. Н. Тарасевич. – М.: Изд-во МГУ. – 2012. – 55 с.
51. Nyquist, R.A. Handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic salts: infrared spectra of inorganic compounds / R.A. Nyquist, R. O. Kagel. – Academic press, 2012. – Т. 4. – 500 с.
52. Ferraro, J.R. Fourier transform infrared spectra: applications to chemical systems / J.R. Ferraro, L.J. Basile. – Elsevier. – 2012. – 311 с.
53. Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds / K. Nakamoto. – John Wiley & Sons, 2008. – 350 с.
54. Coates, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach / J. Coates // Encyclopedia of analytical chemistry. – 2000. – Т. 12. – С. 10815-10837.
55. Stuart, B.H. Infrared spectroscopy : Fundamentals and Applications / B.H. Stuart. – John Wiley & Sons, 2004. – 242 с.
56. Kovats, E.S. Gas chromatographic characterization of organic substances in the retention index system / E.S. Kovats. – Adv. Chromatogr. – 1965. – Т. 1. – С. 229.
57. Прудковский, А.Г. Инструмент для оценки индекса Ковача по времени удерживания вещества в газовой хроматографии / А.Г Прудковский, А.М. Долгоносков. – Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63. – № 9. – С. 935-940.
58. Зенкевич, И.Г. Новые методы расчета газохроматографических индексов удерживания // В сб. 100 лет хроматографии. М.: Наука. – 2003. – С. 311.
59. Khorasheh, F. Correlation for kováts retention index of C9-C26 mono-alkyl and polymethyl alkanes and alkenes / F. Khorasheh, M.R. Gray, M.L. Selucky // Journal of Chromatography A. – 1989. – Т. 481. – С. 1-16.
60. Бёккер, Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза / Ю. Бёккер. – М.: Техносфера, 2009. – 472 с.
61. Витенберг, А.Г. Статический парофазный газохроматографический анализ. Физико-химические основы и области применения / А.Г. Витенберг // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 47. – № 1. – С. 7-22.

62. Agelopoulos, N.G. Headspace analysis in chemical ecology: effects of different sampling methods on ratios of volatile compounds present in headspace samples/ N.G. Agelopoulos, J.A. Pickett // *Journal of chemical ecology*. – 1998. – Т. 24. – № 7. – С. 1161-1172.

63. Ducki, S. Evaluation of solid-phase micro-extraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry for the headspace analysis of volatile compounds in cocoa products / S. Ducki, J. Miralles-Garcia, A. Zumbé, A. Tornero, D.M. Storey // *Talanta*. – 2008. – Т. 74. – № 5. – С. 1166-1174.

64. Dummer, J. Analysis of biogenic volatile organic compounds in human health and disease / J. Dummer, M. Storer, M. Swanney, M. Ewan, A. Scott-Thomas, S. Bhandari, S. Chambers, R. Dweik, M. Epton // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2011. – Т. 30. – № 7. – С. 960-967.

65. Spokas, K.A. Qualitative analysis of volatile organic compounds on biochar / K.A. Spokas, J. Novak, C. Stewart, K. Cantrella, M. Uchimiya, M.G. DuSaire, K.S. Roc // *Chemosphere*. – 2011. – Т. 85. – № 5. – С. 869-882.

66. Pert, A.D. Review of analytical techniques for arson residues / A.D. Pert, M.G. Baron, J.W. Birkett // *Journal of forensic sciences*. – 2006. – Т. 51. – № 5. – С. 1033-1049.

67. Martín-Alberca, C. Analytical tools for the analysis of fire debris. A review: 2008–2015 / F.E. Ortega-Ojeda, C. García-Ruiz, C. Martín-Alberca // *Analytica chimica acta*. – 2016. – Т. 928. – С. 1-19.

68. Яценко, Л.А. Изменение состава летучих компонентов автомобильных бензинов при испарении и выгорании в ходе пожара / Л.А. Яценко, Е.В. Копкин, Е.Н. Бардулин, М.Ю. Принцева // *Безопасность жизнедеятельности*. – 2017. – № 9. – С. 39-44.

69. Смирнов, К.П. Комплексная методика определения очага пожара / К.П. Смирнов. – Л.: ЛФ ВНИИПО МВД СССР. – 1987. – 98 с.

70. Клаптюк, И.В. Обнаружение следов светлых нефтепродуктов на месте пожара при поджогах / И.Д. Чешко, И.В. Клаптюк // *Научно-аналитический*

журнал «Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России». – 2012. – № 3. – С. 38-43.

71. Галишев, М.А. Комплексная методика исследования нефтепродуктов, рассеянных в окружающей среде при анализе чрезвычайных ситуаций: автореферат дис. ... д-ра техн. наук: 05.26.03 / Галишев Михаил Алексеевич. – С.-Петербург. ин-т гос. противопожар. службы МЧС России. Санкт-Петербург, 2004.

72. Дементьев, Ф.А. Исследование ароматических углеводородов в качестве идентификационных признаков нефтяного загрязнения / Ф.А. Дементьев, Ю. Н. Бельшина, А.Л. Акимов // Научно-аналитический журнал «Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России». – 2011. – № 3. – С. 31-37.

73. Чешко, И.Д. Техническое обеспечение расследования поджогов, совершенных с применением инициаторов горения: учебно-методическое пособие / И.Д. Чешко, М.А. Галишев, С.В. Шарапов и др. М.: ВНИИПО, 2002. - 120 с.

74. Чешко, И.Д. Обнаружение и установление состава легковоспламеняющихся и горючих жидкостей при поджогах: методическое пособие / И.Д. Чешко, М.Ю. Принцева, Л.А. Яценко. М.: ВНИИПО, 2010. - 90 с.

75. Клаптюк, И.В. Применение твердофазной и ультразвуковой экстракции в экспертных исследованиях по делам о поджогах: методическое пособие / И.В. Клаптюк, М.Ю. Принцева, И.Д. Чешко. М.: ВНИИПО, 2012 г. - 39 с.

76. Bertsch, W. Sample preparation for the chemical analysis of debris in suspect arson cases / W. Bertsch, Q.W. Zhang // *Analytica Chimica Acta*. – 1990. – Т. 236. – С. 183-195.

77. Другов Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе / А.А. Родин, Ю.С. Другов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 855 с.

78. Lawrence, K. *Forensic chemistry handbook* / K. Lawrence. – John Wiley & Sons, 2011. – 544 с.

79. Stauffer, E. ASTM standards for fire debris analysis: a review / E. Stauffer, J. J. Lentini // *Forensic Science International*. – 2003. – Т. 132. – № 1. – С. 63-67.

80. Красильников, А.В. Сравнительный анализ методов пробоподготовки, применяемых в методиках диагностики и идентификации горючих жидкостей в пожарно-технической экспертизе / Ю.Н. Бельшина, А.В. Красильников // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. – 2016. – Т. 1. – № 1 (7). С. 15-17.

81. Красильников, А.В. Методы пробоподготовки, применяемые в методиках идентификации инициаторов горения в пожарно-технической экспертизе / Ю.Н. Бельшина, А.В. Красильников // Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. – 2016. – № 1-2 (5). – С. 211-213.

82. Yoshida, H. Solid-phase Microextraction Method for the Detection of Ignitable Liquids in Fire Debris / T. Kaneko, S. A. Suzuki, H. Yoshida // Journal of forensic sciences. – 2008. – Т. 53. – № 3. – С. 668-676.

83. Borusiewicz, R. Comparison of the effectiveness of Tenax TA and Carbotrap 300 in concentration of flammable liquids compounds / R. Borusiewicz, J. Zięba-Palus // Journal of forensic sciences. – 2007. – Т. 52. – № 1. – С. 70-74.

84. Журавлёва, Г. А. Поверхностно-слойные сорбенты на основе непористых солей для газоадсорбционного концентрирования и разделения полярных органических соединений: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Журавлёва Галина Александровна. – С.-Петерб. гос. ун-т. Санкт-Петербург, 2014.

85. ГОСТ 15823-70 Масла и смазки. Метод определения давления насыщенных паров (с Изменениями № 1, 2) [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 19 мая 2018).

86. ГОСТ 1756-2000 (ИСО 3007-99) Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 20 мая 2018).

87. ГОСТ 8.601-2010 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Давление насыщенных паров нефти и нефтепродуктов. Методика измерений [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 20 мая 2018).

88. ГОСТ 31874-2012 Нефть сырая и нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров методом Рейда [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 20 мая 2018).

89. ГОСТ 33157-2014 Нефтепродукты. Метод определения давления насыщенных паров (мини-метод) [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 21 мая 2018).

90. РМГ 107-2010 ГСИ. Потенциальные потери углеводородов в нефти от испарения. Методика измерений. [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 21 мая 2018).

91. ГОСТ 32330-2013 Масла смазочные. Определение потерь от испарения методом Ноак. [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 21 мая 2018).

92. ГОСТ 32390-2013 Смазки пластичные и масла. Метод определения потерь от испарения. [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 21 мая 2018).

93. ГОСТ 32326-2013 Смазки пластичные. Определение потерь от испарения в широком диапазоне температур. [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 22 мая 2018).

94. Raguso, R.A. Dynamic headspace analysis of floral volatiles: a comparison of methods / R.A. Raguso, O. Pellmyr // *Oikos*. – 1998. – С. 238-254.

95. Rosillo, L. Study of volatiles in grapes by dynamic headspace analysis: Application to the differentiation of some *Vitis vinifera* varieties / L. Rosillo, R. Salinas, J. Garijo, G. Alonso // *Journal of Chromatography A*. – 1999. – Т. 847. – № 1-2. – С. 155-159.

96. Kim, Y.D. Dynamic headspace analysis of light activated flavor in milk / Y.D. Kim, C.V. Morr // *International Dairy Journal*. – 1996. – Т. 6. – № 2. – С. 185-193.

97. Kolb, B. Static headspace-gas chromatography: theory and practice / B. Kolb, L. S. Ettre. – John Wiley & Sons, 2006. – 376 с.

98. Jeleń, H.H. Solid-phase microextraction for the analysis of some alcohols

and esters in beer: comparison with static headspace method / H. H. Jeleń // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1998. – Т. 46. – № 4. – С. 1469-1473.

99. Cruwys, J.A. Development of a static headspace gas chromatographic procedure for the routine analysis of volatile fatty acids in wastewaters / J.A. Cruwys, R.M. Dinsdale, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Т. 945. – № 1-2. – С. 195-209.

100. Nichols, J.E. Analysis of arson fire debris by low temperature dynamic headspace adsorption porous layer open tubular columns / J. E. Nichols, M.E. Harries, T.M. Lovestead, T.J. Bruno // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – Т. 1334. – С. 126-138.

101. Галишев, М.А. Многоцелевые экспертные технологии по прогнозированию и мониторингу чрезвычайных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса: дис. ... д-ра техн. наук: 05.26.03 / Галишев Михаил Алексеевич. – С.-Петерб. ин-т гос. противопожар. службы МЧС России. Санкт-Петербург, 2004.

102. Пешков, И.А. Использование метода анализа равновесного пара для изучения состояния воздушной среды в зонах, прилегающих к пожароопасным объектам / И.А. Пешков, С.В. Шарапов, С.В. Тарасов, С.А. Кондратьев, М.А. Галишев // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2006. – Т. 15. – № 5. – С. 28-35.

103. Галишев, М.А. Диагностика инициаторов горения, используемых для поджогов, на основании исследования летучих компонентов горючих жидкостей / М.А. Галишев, С.В. Шарапов, Кононов Д.Т., И.В. Клаптюк, С.А. Кондратьев // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2005. – Т. 14. – № 3. С. 64-71.

104. Красильников, А.В. Изучение изменений компонентного состава бензинов от степени выгорания / Ф.А. Дементьев, В.Я. Пророк, А.В. Красильников // *Научно-аналитический журнал «Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России»*. – 2015. – № 2. – С. 49-56.

105. Яценко, Л. А. Хроматограммы газовой фазы при определении типа интенсификатора горения методом газожидкостной хроматографии /

Л. А. Яценко, Ю. С. Русаков // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. – 2017. – № 1. – С. 17-26.

106. Яценко, Л.А. Изменение состава летучих компонентов автомобильных бензинов при испарении и выгорании в ходе пожара / Л.А. Яценко, Е.В. Копкин, Е.Н. Бардулин, М.Ю. Принцева // Безопасность жизнедеятельности. – 2017. – № 9. – С. 39-44.

107. Шнайдер, А. Ю. Способ идентификации нефтепродуктов при расследовании поджогов по результатам газохроматографического анализа / А. Ю. Шнайдер, Ф. А. Дементьев, С. В. Шарапов // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. – 2017. – № 2 (23). – С. 105-110.

108. Красильников, А.В. Идентификация бензина после теплового воздействия по результатам газохроматографического анализа / Ф.А. Дементьев, А.В. Клейменов, А.В. Красильников // Техносферная безопасность. 2017. № 2 (15). – С. 61-68.

109. Иванов, М.А. Метод обработки результатов хроматографического анализа экстрактов пау из товарных нефтепродуктов для целей идентификации / М.А. Иванов, М.А. Галишев, Ф.А. Дементьев // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. – 2012. – № 1. – С. 17.

110. Дементьев Ф.А. Полиароматические углеводороды как критерий динамики нефтяных загрязнений и возникновения чрезвычайных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса: дис. ... канд. техн. наук: 05.26.02 / Дементьев Федор Алексеевич. – Санкт-Петербургский государственный университет Государственной противопожарной службы МЧС России, Санкт-Петербург, 2011.

111. Бельшина, Ю.Н. Изучение возможности идентификации нефти на основе количественного определения содержащихся в ней полиядерных ароматических углеводородов / Э.А. Ожегов, Ю.Н. Бельшина // Проблемы управления рисками в техносфере. – 2013. – № 4 (28). – С. 35-41.

112. Чешко, И.Д. Идентификация нефтепродуктов и технических жидкостей методом газожидкостной хроматографии по индексам удерживания / Л.А. Яценко, А.А. Воронцова, И.Д. Чешко // Надзорная деятельность и судебная

экспертиза в системе безопасности. – 2017. – № 1. – С. 6-16.

113. Яценко, Л.А. Критерии дифференциации светлых нефтепродуктов методом газожидкостной хроматографии / Л.А. Яценко // В сборнике: Расследование пожаров сборник статей. Москва, 2007. С. 180-193.

114. Чешко, И.Д. Электронная база хроматографических и спектральных данных по горючим жидкостям (средствам поджога) / И.Д. Чешко, М.Ю. Принцева, Л.А. Яценко // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. – 2015. – № 2. – С. 12-19.

115. Lennard, C.J. A GC–MS database of target compound chromatograms for the identification of arson accelerants / C. J. Lennard, V. T. Rochaix, P. Margot, K. Huber // Science & Justice. – 1995. – Т. 35. – № 1. – С. 19-30.

116. Ильиных, Е.С. Масс-спектрометрия в органической химии: учебное пособие / Е.С. Ильиных, Д.Г. Ким. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016. – 63 с.

117. ASTM E1618-14 Standard Test Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fire Debris Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry [Электронный ресурс] URL: <https://www.astm.org> (дата обращения: 23 мая 2018).

118. Tan, B. Accelerant classification by gas chromatography/mass spectrometry and multivariate pattern recognition / B. Tan, J.K. Hardy, R.E. Snavely // Analytica Chimica Acta. – 2000. – Т. 422. – № 1. – С. 37-46.

119. Vos, B. J. Detection of petrol (gasoline) in fire debris by gas chromatography/mass spectrometry/mass spectrometry (GC/MS/MS) / B.J. Vos, E. Rohwer, D. Sutherland // Journal of Forensic Science. – 2002. – Т. 47. – № 4. – С. 1-21.

120. Kelly, R.L. Accelerant identification in fire debris by gas chromatography/mass spectrometry techniques / R.L. Kelly, R.M. Martz // Journal of Forensic Science. – 1984. – Т. 29. – № 3. – С. 714-722.

121. Решетов, А. А. Использование информационных ресурсов спектрального анализа путем представления графической информации в численном виде методом нелинейной аппроксимации функцией Лоренца /

А. А. Решетов, М. А. Галишев, С. В. Шарапов // Научно-аналитический журнал «Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России». – 2013. – № 4. – С. 66-73.

122. Яшин, Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения / Я.И. Яшин // М., «Химия», 1976. 214 с.

123. ГОСТ Р 57269-2016 Интегрированный подход к управлению информацией жизненного цикла антропогенных объектов и сред. Термины и определения [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 25 мая 2018).

124. ГОСТ Р. 57188-2016 Численное моделирование физических процессов. Термины и определения [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 26 мая 2018).

125. ГОСТ 2.052-2015 Единая система конструкторской документации (ЕСКД). Электронная модель изделия. Общие положения [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 26 мая 2018).

126. Ишханян, М.В. Математическое моделирование: Учебное пособие. / М.В. Ишханян. – М.: МГУПС (МИИТ), 2015. – 150 с.

127. Горлач, Б. А. Математическое моделирование. Построение моделей и численная реализация / Б.А. Горлач, В.Г. Шахов. – СПб.: Издательство «Лань», 2016. – 292 с.

128. Гумеров, А.М. Математическое моделирование химико-технологических процессов / А.М. Гумеров. – СПб.: Издательство «Лань», 2014. – 176 с.

129. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник в 2-х ч. 2-е изд., перераб. и доп. / А. Я. Корольченко, Д. А. Корольченко // М.: Пожнаука. – 2004. – Т. 41. – С. 713.

130. Баратов А. Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения / А. Н. Баратов, А. Я. Корольченко // М., Химия, 1990. – 496 с.

131. Никольский Б. П. Справочник химика. Том 2. Основные свойства

неорганических и органических соединений / Б. П. Никольский. – М.: «Книга по требованию», 1971.

132. Сайт «The Engineering Toolbox» URL: https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-converter-d_673.html (дата обращения: 26 апреля 2019).

133. Малинин А. Справочник взрывопожароопасных характеристик веществ, материалов и изделий [Электронный ресурс] URL: <https://www.twirpx.com/file/2010355/> (дата обращения: 27 апреля 2019).

134. Об обеспечении единства измерений: Федеральный закон от 26 июня 2008 года №102-ФЗ (с изменениями на 13 июля 2015 года) URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 28 мая 2018).

135. РМГ 76-2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 28 мая 2018).

136. РМГ 29-2013 ГСИ. Метрология. Основные термины и определения [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 28 мая 2018).

137. РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 28 мая 2018).

138. ГОСТ Р. ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 29 мая 2018).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

УТВЕРЖДАЮ

Начальник ФГБУ СЭУ ФПС ИПЛ
по городу Санкт-Петербургу
полковник внутренней службы


С.В. Уткин
«10» нояб 2019 г.

АКТ

О внедрении результатов диссертационного исследования Красильникова Александра Владимировича на тему «Методика парофазного анализа горючих жидкостей при исследовании аварийных пожароопасных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса» в практическую деятельность Федерального государственного бюджетного учреждения «Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по городу Санкт-Петербургу».

Комиссия в составе:

Председателя – заместителя начальника ФГБУ СЭУ ФПС ИПЛ по городу Санкт-Петербургу подполковника внутренней службы Тетерина М.А.

Членов комиссии:

- начальника сектора исследовательских и испытательных работ в области пожарной безопасности майора внутренней службы Виноградова М.В.

- старшего инженера капитана внутренней службы Ерцева С.И.

- старшего эксперта старшего лейтенанта внутренней службы Федоткиной К.А.

Составила настоящий акт о том, что основные положения и выводы диссертационного исследования Красильникова А.В., а именно способ циркуляционного парофазного анализа в сочетании с инфракрасной спектроскопией и газожидкостной хроматографией и методика постадийного парофазного анализа горючих жидкостей, предназначенная для исследований аварийных пожароопасных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса, внедрены в практическую деятельность Федерального государственного бюджетного учреждения «Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по городу Санкт-Петербургу».

Разработанный способ циркуляционного парофазного анализа в сочетании с инфракрасной спектроскопией и газожидкостной хроматографией позволяет высвобождать тяжёлые углеводороды из многокомпонентных смесей, при этом не теряя лёгкие, что является основным преимуществом по сравнению с анализом конденсированной фазы и предварительной жидкостной экстракцией. Предложенная автором

методика включает в себя логическую последовательность действий по определению функционального и индивидуального углеводородного состава традиционных инициаторов горения. Установлено, что результаты, получаемые с использованием методики постадийного парофазного анализа горючих жидкостей предназначенной для исследования аварийных пожароопасных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса, способствуют решению частных задач пожарно-технических исследований при проведении государственного надзора в области пожарной и промышленной безопасности.

Председатель комиссии:

подполковник внутренней службы



М.А. Тетерин

Члены комиссии:

майор внутренней службы

капитан внутренней службы

старшего лейтенанта внутренней службы



М.В. Виноградов

С.И. Ерцев

К.А. Федоткиной

УТВЕРЖДАЮ

ВрИО начальника

Исследовательского центра
экспертизы пожаров СПб

университета ГПС МЧС России



Ю.Н. Елисеев

20 19 г.

АКТ

О внедрении результатов диссертационного исследования Красильникова Александра Владимировича на тему «Методика парофазного анализа горючих жидкостей при исследовании аварийных пожароопасных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса» в практическую деятельность ИЦЭП СПб УГПС МЧС России.

Комиссия в составе:

Председателя – начальника отдела инструментальных методов и технических средств экспертизы пожаров, кандидата технических наук Мокряка А.Ю.

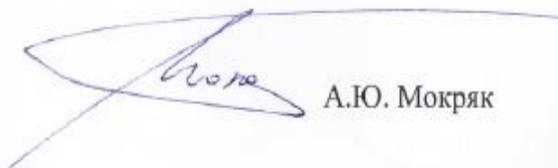
Членов комиссии – заместителя начальника отдела инструментальных методов и технических средств экспертизы пожаров, кандидата технических наук Принцевой М.Ю.; ведущего научного сотрудника отдела инструментальных методов и технических средств экспертизы пожаров, кандидата химических наук Яценко Л.А.

Составила настоящий акт в том, что основные положения и выводы диссертационного исследования Красильникова А.В., а именно закономерности перераспределения функциональных группировок, индивидуальных углеводородов горючих жидкостей и регрессионная модель изменения состава паровой фазы горючих жидкостей в зависимости от

условий парофазного анализа внедрены в практическую деятельность ИЦЭП СПб УГПС МЧС России.

Предложенное в работе сочетание спектральных и хроматографических методов носит взаимодополняющий характер и повышает доказательную силу проводимых пожарно-технических исследований. Установленные закономерности перераспределения функциональных группировок, индивидуальных углеводородов горючих жидкостей и построенная регрессионная модель изменения состава паровой фазы горючих жидкостей в зависимости от условий парофазного анализа способствуют повышению точности интерпретации результатов анализа горючих жидкостей при исследовании аварийных пожароопасных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса.

Председатель комиссии



А.Ю. Мокряк

Члены комиссии:



М.Ю. Принцева



Л.А. Яценко