



ПРИМЕНЕНИЕ ПАРОФАЗНОГО ИСТОЧНИКА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ СЕРОВОДОРОДА ДЛЯ ЗАДАЧ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНО Й ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Добряков Ю.Г,
с.н.с. научно-исследовательского отдела государст
венных эталонов в области физико-химических из
мерений

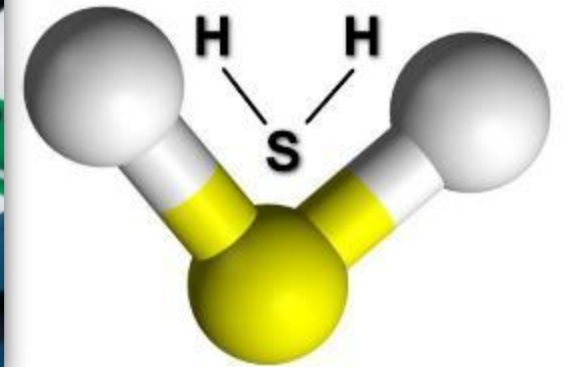
Копыльцов Ю.А.
м.н.с. научно-исследовательского отдела государственных эталон
ов в области физико-химических измерений
kopyltsov@b10.vniim.ru

ВШТЭ, СПб | 24 - 25.11.2025



Актуальность исследования

- Сероводород (H_2S) - **ядовитый**, бесцветный газ, тяжелее воздуха, с неприятным запахом и сладковатым вкусом, в воздухе находится в виде паров;
- **Очень токсичен**, склонен к суммации;
- ПДК H_2S в воздухе рабочей зоны **10 мг/м³**, в смеси с углеводородами - не более **3 мг/м³** (ГОСТ 12.1.005-88);
- Максимальная разовая массовая концентрация в атмосферном воздухе - не более **0,008 мг/м³**, допустимая среднегодовая – не более **0,002 мг/м³** (СанПиН 1.2.3685-21, таблица 1.1);
- Наравне с другими серосодержащими соединениями (меркаптанами и органическими сульфидами) является одним из характерных **загрязняющих веществ**, выбрасываемых в атмосферу предприятиями **целлюлозно-бумажной промышленности**;
- Разработка технических решений и средств для снижения выбросов H_2S в окружающую среду имеет высокую значимость, работы в этом направлении непрерывно ведутся;
- Актуальной является задача **метрологического обеспечения** измерений содержания H_2S в воздухе - установления и применения научных и организационных основ, технических средств, правил и норм, необходимых для достижения единства и требуемой точности измерений.





Существующие решения



Методики измерений

установленные логические последовательности операций и правил при измерении, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений в соответствии с принятым методом измерений.



СИ - сигнализаторы

компактные переносные приборы непрерывного действия, главная задача – непрерывное автоматическое измерение массовой концентрации токсичных и взрывоопасных веществ в воздухе рабочего помещения и оперативная сигнализация при достижении пороговых значений



СИ – индикаторные трубки

трубки из прозрачного материала с зернистым наполнителем (индикаторным порошком). Принцип действия основан на изменении окраски слоя наполнителя под действием определяемого компонента в исследуемом газе, прокачиваемом через трубку аспиратором



СИ – газоанализаторы

приборы для измерения содержания различных газов в окружающей среде или в замкнутом пространстве, используемые для обеспечения безопасности работ, контроля технологических процессов, контроля промышленных выбросов, контроля выхлопных газов автомобилей, для экологического и медицинского контроля





Средства метрологического обеспечения

Важным элементом метрологического обеспечения являются стандартные образцы, с использованием которых проводится **поверка, калибровка, испытания** в целях утверждения типа средств измерений, а также их **градуировка**

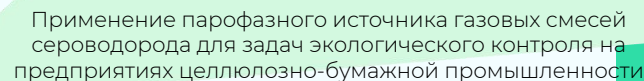
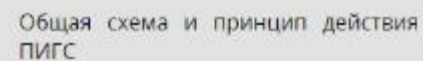
- СО состава газовых смесей в баллонах под давлением (ГСО-ПГС)
- Источники микропотока на основе проницаемых полимерных трубок (ИМ)





- Исследование проб воздуха на содержание сероводорода осуществляется методами хроматографического парофазного анализа с накоплением летучего СВ в водных буферных растворах;
- Для градуировки прибора следует использовать СО со схожими характеристиками;
- В этих целях могут быть применены парофазные источники газовых смесей на основе водных растворов сульфидов щелочных металлов (ПИГС-СВ), где в качестве исходных солей могут выступать сульфиды лития, натрия и калия.

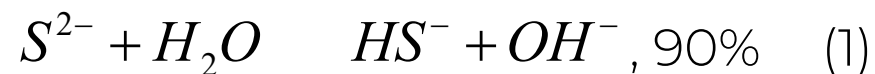
«Источники газовых смесей парофазные ПИГС – рабочие эталоны 1-го разряда предназначены для воспроизведения единицы массовой концентрации фенола, стирола, α -метилстирола, о-, м-, п-ксилолов, бензола, толуола, этилбензола, гексана, дихлорэтана, бутанола, изо-бутанола, пропанола, метанола, ацетона, изопентана, циклогексанона, декана, ацетальдегида в газовых смесях и ее передачи рабочим эталонам 2-го разряда и рабочим средствам измерений в соответствии с поверочной схемой



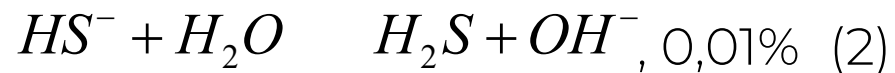


ПИГС СВ

Принцип действия ПИГС-СВ основан на двухступенчатом процессе гидролиза этих солей в водных растворах и химических реакциях (1) и (2).



где S^{2-} и HS^- соответственно сульфид- и гидросульфид-ионы, образующиеся в водном растворе в ходе гидролиза



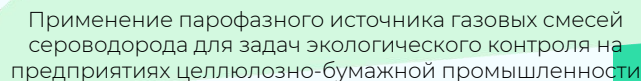
где H_2S – сероводород в молекулярном виде, растворённый в растворе,

- Степень гидролиза по первой ступени (1) составляет 90%, а по второй (2) – 0,01%, что приводит к появлению микроконцентрации молекулярной формы СВ в растворе
- Реакции гидролиза обратимы - при удалении H_2S барбатируемым через раствор инертным газом-экстрагентом, равновесие смещается вправо – в сторону образования новых количеств свободного сероводорода в соответствии с внешними условиями для данной системы
- Этот процесс позволяет получить парогазовый поток с постоянным микросодержанием сероводорода на уровне от 1 млн^{-1} (ppm) и ниже в присутствии паров воды



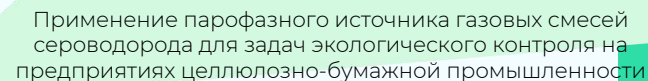
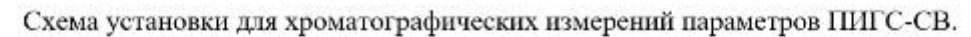
- состав вещества;
- температура системы;
- скорость потока газа-экстрагента;
- прочие мешающие воздействия.

- Обеспечить термостатирование в заданном диапазоне температур;
- Обеспечить стабильный газовый поток в равновесных с раствором условиях в кран-дозатор хроматографа;
- Оценить повторяемость воспроизведения концентрации H_2S на выходе ПИГС-СВ



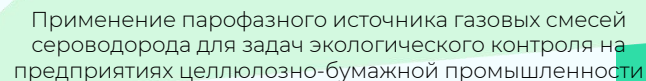


- В результате происходящих в детекторе процессов фиксируется изменение сигнала в виде кривой — хроматограммы





- ❑ Источник микропотока H_2S с малой производительностью (ИМ 0,065 мкг/мин при 30 °C)



- ❑ ПГС, содержащие СВ. Бинарный ПГС СВ в воздухе 20 млн^{-1} , и смесь СВ, метил- и этилмеркаптаны в азоте по 100 млн^{-1} .
- ❑ Оба ПГС разбавлялись чистым азотом с помощью генератора газовых смесей до рабочих концентраций.





Некоторые конструктивные изменения

- ❑ Применение простой склянки Дрекселя со стеклянной трубкой ограничено во времени из-за эффекта закупоривания выхода трубки кристаллами соли;
- ❑ Образование аэрозоля мелких частиц жидкости, оседающих на верхних элементах склянки и появление существенной влажной кристаллической массы вне термостатируемой зоны раствора, что приводит к плавающим результатам по значениям массовой концентрации СВ в газовом потоке на выходе установки;
- ❑ Внесены изменения в конструкцию и способ проведения измерений (добавлен рассеиватель газа на из фторопласта, отбойник для аэрозольных частиц и пресатуратор для преднасыщения газа-экстрагента парами воды).





Результаты работы и их обсуждение

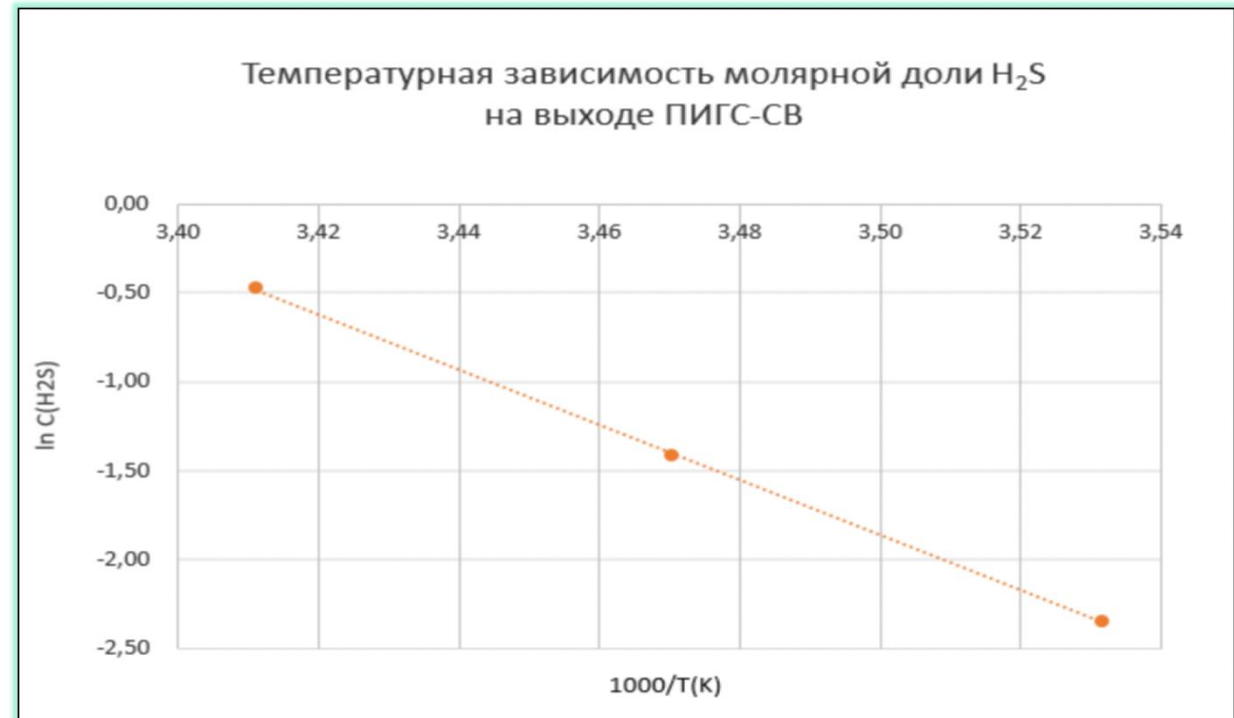
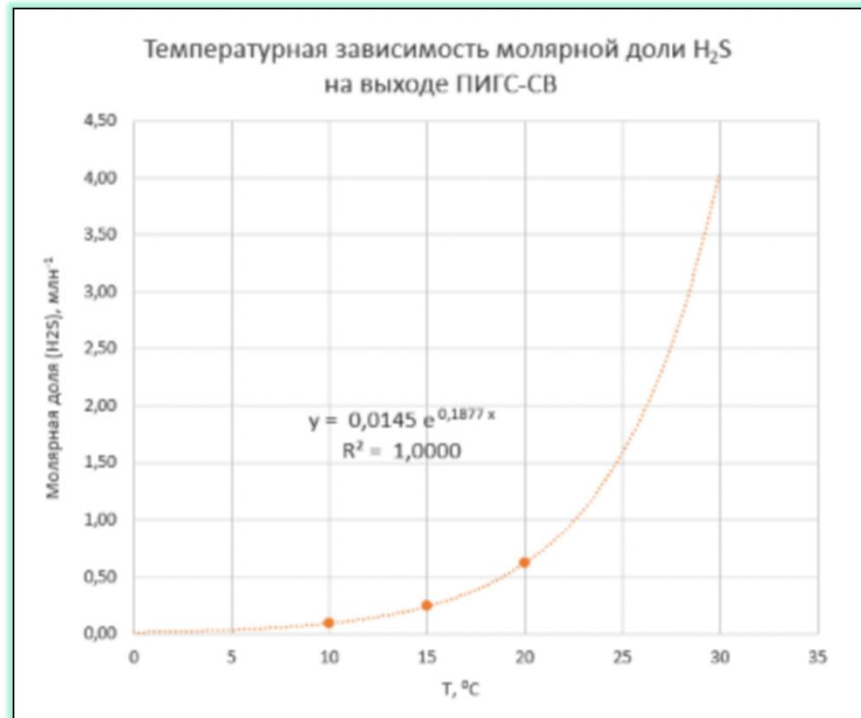
В ходе работы было подтверждено стабильное воспроизведение молярной доли H_2S на уровне от 0,1 до 0,6 млн^{-1} в потоке газа при нескольких фиксированных значениях температуры (10 °C, 15 °C, 20 °C), что свидетельствует о возможности создания ПИГС-СВ на динамической основе - газовой экстракции или статических – СО из насыщенных водных растворов сульфидов.

Температура ПИГС, °C	Ср. знач. высоты пика, мВ	оСКО высоты пика, %	Ср. знач. площади пика, мВ·мин	оСКО площади пика, %	Молярная доля H_2S на выходе ПИГС, млн^{-1}	Массовая концентрация H_2S на выходе ПИГС, мг/м^3
10	0,22	9,4	0,029	6,1	0,095	0,134
15	0,69	2,4	0,082	2,4	0,242	0,342
20	1,77	0,8	0,22	2,4	0,621	0,878



Результаты работы и их обсуждение

Полученная температурная зависимость имеет экспоненциальный характер, присущий термодинамическим характеристикам фазовых равновесий. При отображении результатов в полулогаримфических координатах от обратной температуры, K , получается линейная зависимость, характерная для многих термодинамических величин, как коэффициент распределения, энтальпии реакций и т.п.



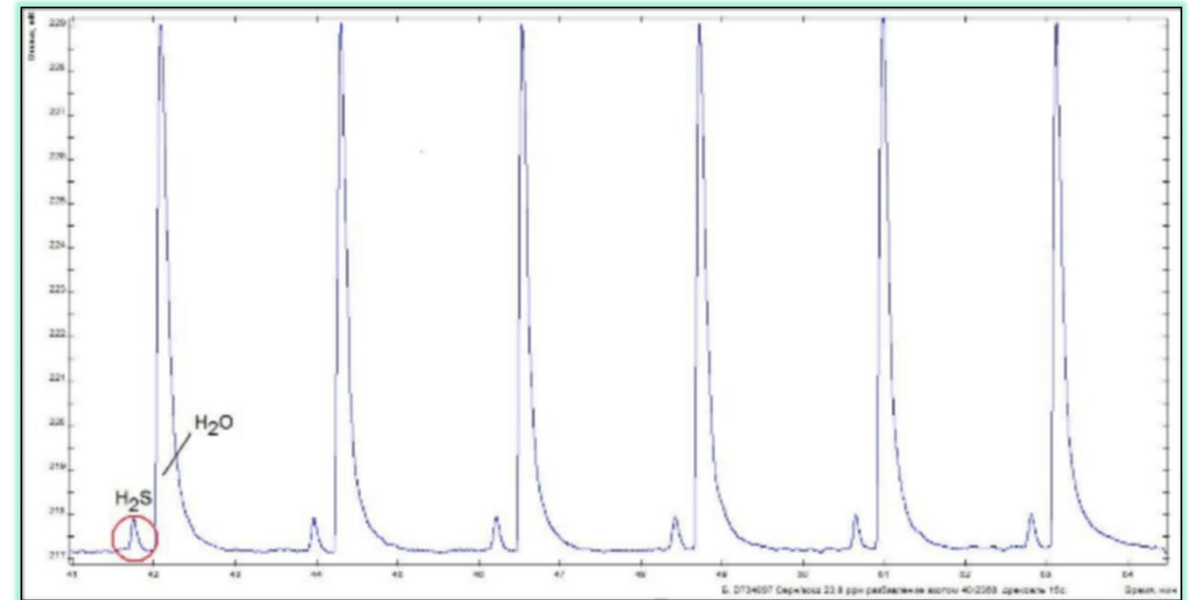


Дальнейшие исследования

Установлено, что ФИД реагирует и на насыщенные пары воды, образующиеся при газовой экстракции из водных растворов сульфида натрия. Это позволило убедиться в разделении H_2S и воды при хроматографическом анализе и рассчитать относительную влажность получаемой газовой смеси - 84% при 20 °C.

Планы на дальнейшие исследования:

- ❑ Подтвердить значение влажности титриметрическими измерениями;
- ❑ Продолжить исследования с использованием доработанной конструкции экстрактора;
- ❑ Подтвердить полученные данные прямым методом потенциометрического (аргентометрического) титрования, опробовать усовершенствованный детектор в хроматографе;
- ❑ Изучить концентрационную зависимость, ресурс ПИГС-СВ и его нагрузку до проскока.





Возможности применения



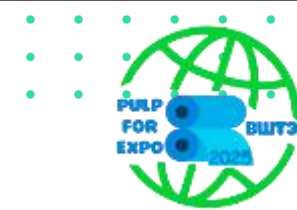
Удобный в использовании, компактный, прецизионный ПИГС-СВ с возможностью регулировки массовой концентрации целевого вещества на выходе может быть применён в дополнение к существующим средствам метрологического обеспечения для следующих задач:

Воспроизведения единицы молярной доли (массовой концентрации) летучих сернистых соединений в газовых средах

Градуировки, сертификационных испытаний, поверки и калибровки аналитических приборов и систем различных типов: хроматографов, газоанализаторов, сигнализаторов, автоматических измерительных систем

Приготовления газовых смесей и газовых сорбционных трубок

Аттестации и оценки точности методик измерений



Спасибо за внимание !



Телефон

8 (812) 315-09-86



E-mail

kopyltsov@b10.vniim.ru

