

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Концепція управління ризиками надзвичайних ситуацій техногенного і природного характеру (проект). – <http://www.mns.gov.ua/content.php?id=85&t=A5>.
2. А.Д.Кузик, О.М. Трусевич, Т.Є. Рак. Методи знаходження оптимального місця розташування пожежно-рятувальних підрозділів. Пожежна безпека. - № 8, 2006. – С. 86-90.
3. О.М.Трусевич, М.П.Судомир. Визначення напрямку поширення лісових пожеж. – Пожежна безпека. - № 6, 2005. – С. 53-54.
4. Л.К.Исаева. Основы экологической безопасности при природных катастрофах. - Учеб. пос. для слушателей и курсантов высших пожарно-технических образовательных учреждений МЧС России.- Москва. - 2003. – 157 с.
5. Г.І.Рудько. Техногенно-екологічна безпека геологічного середовища (наукові та методичні основи / Монографія. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. І.Франка, 2001. – 359 с.
6. А.В.Лежнёв. Динамическое программирование в экономических задачах. – М.: Бином, 2006. – 176 с.

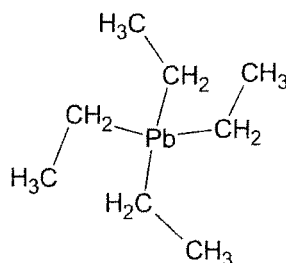
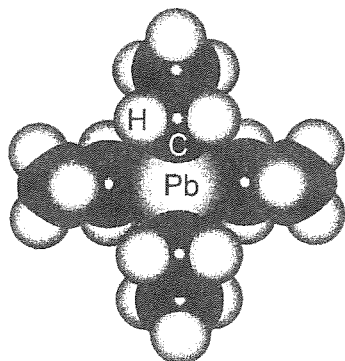
УДК 614.842

О.М.Щербина, к.фарм.н., доц., О.В.Меньшикова, к.ф.-м.н., Б.М.Михалічко, д.х.н., доц., (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності), І.О.Щербина (Управління охорони здоров'я м. Львова), А.О.Бедзай (Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького)

ЕКОЛОГІЧНИЙ АСПЕКТ ЗАСТОСУВАННЯ ПЛЮМБУМ(IV) ТЕТРАЕТИЛУ В НАФТОПЕРЕРОБНИЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Розглянуто шляхи потрапляння в довкілля та шкідлива дія на здоров'я людини плюмбум(IV) тетраетила (ТЕС) і продуктів його розпаду. Наведена методика визначення ТЕС, який міститься в нафтопродуктах та продуктів розпаду ТЕС, що потрапляють в об'єкти довкілля в процесі горіння.

Плюмбум(IV) тетраетил $Pb(C_2H_5)_4$, який більше відомий як тетраетилсвинець (ТЕС), є типовою металоорганічною сполукою. В її молекулі атом плюмбуму перебуває в тетраедричному оточенні чотирьох етильних груп ($-CH_2-CH_3$), утворюючи порівняно слабкі метал-органічні зв'язки $Pb-C$ (2,24 Å):



Зіставляючи відстані E-C (де E – елемент IVa групи періодичної системи) можна відзначити, що в ряді Pb, Sn, Ge, Si, C відстані стрімко зменшуються (2,24; 2,18; 1,99; 1,88; 1,54 Å), а, отже, енергія цих зв'язків в цьому ж ряді збільшується. Як бачимо, зв'язки $Pb-C$ в

молекули ТЕС є найслабшими. Ця особливість будови молекули ТЕС зумовлює фізичні й хімічні властивості плюмбум(IV) тетраетилу [1]: ТЕС – це прозора безбарвна рідина, яка закипає при 195–200°C з розкладанням, має подразнюючий запах, втім, дуже розведені розчини ТЕС мають приємний фруктовий запах. ТЕС майже не розчинний у воді, натомість легко розчиняється у бензині, хлороформі, ацетоні, етиловому спирті, діетиловому етері, жирах та оліях [2].

Практична цінність та привабливість плюмбум(IV) тетраетилу, як речовини, полягає в тому, що вона може слугувати джерелом етильних груп. Через це ТЕС в свій час почали широко використовувати як антидетонатор для підвищення октанового числа бензину. До того ж додавання ТЕС до бензину стрімко зменшує зношуваність двигунів внутрішнього згорання. Принагідно наведемо історичну довідку: плюмбум(IV) тетраетил вперше був синтезований у 1852 році, а його антидетонаційні властивості відкриті у 1921 році; в колишньому Радянському Союзі плюмбум(IV) тетраетил, як антидетонатор почав застосовуватись у 30 роках минулого століття [3].

В циліндрі двигуна внутрішнього згорання при високій температурі всі чотири етильні групи легко відщеплюються і безпосередньо беруть участь в горінні вуглеводневого палива, ініціюючи радикальні ланцюгові реакції горіння: $Pb(C_2H_5)_4 = Pb \cdot + 4(\cdot C_2H_5)$.

В таких реакціях радикал $\cdot C_2H_5$ атакує іншу молекулу вуглеводню, внаслідок чого утворюється інший радикал, який може атакувати наступну молекулу тощо. Отже, етил-радикал спроможний ініціювати ланцюгову реакцію, з якої й розпочинається горіння палива у двигуні.

Атоми плюмбуму, які утворюються у цьому ж радикальному процесі, теж легко окиснюються киснем повітря до оксидів плюмбуму. При цьому, в залежності від температури, утворюються суміші PbO та PbO_2 у різних кількісних співвідношеннях. Сам плюмбум (IV) оксид здатний ефективно руйнувати алкілгідроперокси, які з'являються в камері згорання автомобіля, з утворенням малоактивних сполук – альдегідів, спиртів тощо, наприклад: $2RCH_2-O-O-H + 2PbO_2 \rightarrow 2RC(H)O + 2PbO + O_2 + 2H_2O$.

На жаль, сам плюмбум є дуже отруйним елементом як для людей, так і для каталітичних конвекторів, якими обладнують автомобілі для забезпечення повного згорання палива до CO_2 і H_2O . Щоб оксиди плюмбуму, які утворюються при згорянні плюмбум(IV) тетраетилу не відкладались на внутрішніх деталях двигуна, до бензину одночасно з антидетонатором додають спеціальний «винощик» плюмбуму (0,3–0,4%); зазвичай це етилбромід C_2H_5Br і пропілдибромід $C_3H_7Br_2$. Тоді плюмбум виноситься разом з вихлопними газами автомобіля у вигляді плюмбум(II) броміду. $PbBr_2$ це отруйна сполука (ГДК плюмбум(II) броміду в перерахунку на елементарний плюмбум становить 0,01 мг/м³ [4]), яка сильно забруднює пришосейні ділянки ґрунту.

Суміш ТЕС з етилбромідом називається етиловою рідиною (вміст ТЕС в етиловій рідині складає понад 50%), а бензин з таким додатком – етилованим бензином. Щоб відрізнити етилований бензин від звичайного, його спеціально забарвлюють в синій, оранжевий або червоний колір.

Додавання лише 0,1% ТЕС може підвищити октанове число бензину на 10 пунктів. До авіаційного бензину, наприклад, додають близько 0,3% ТЕС. Однак ТЕС, етилова рідина і етилований бензин – дуже токсичні речовини [3]: ГДК етилованого бензину становить 100 мг/м³ (це 4 клас небезпеки за ГОСТ 12.1.007-76), а ГДК пари ТЕС у повітрі становить всього 0,005 мг/м³ – набагато менше, ніж для хлору. Отже ТЕС та ТЕС-вмісні рідини спричинюють отруєння організму людини під час вдихання та, навіть, через непошкоджену шкіру. І тут варто зазначити, що несприятливі тенденції стосовно погіршення стану здоров'я людини, яке зумовлене забрудненням довкілля і, зокрема, атмосферного повітря продуктами розкладу ТЕС за останні роки сильно прогресують. Причому, цікаво, що в структурі захворюваності дорослого населення на першому місці за частотою виникнення стоять

хвороби органів кровообігу, на другому – хвороби органів дихання, на третьому – злоякісні утворення [5]. Такий характер захворюваностей, вказує на негативну дію саме важких металів на організм людини. І дійсно, аналіз забруднення атмосферного повітря у різних районах Львівської області за відомостями санепідемслужби засвідчує, що райони з найвищим рівнем захворюваності характеризуються найбільшим забрудненням атмосферного повітря солями важких металів (плюмбумом, хромом тощо) а також оксидами сульфуру, нітрогену, насиченими вуглеводнями (етилованим бензином) та іншими традиційними відходами машинобудівної, паперової, будівельної галузей промисловості [5].

Отже, плюмбум(IV) тетраетил є отруйною речовиною, що діє на всі ділянки нервової системи і спроможний акумулюватись в організмі людини [3]. У разі отруєння плюмбум(IV) тетраетилем відбувається розлад нервової системи, зору, настає стан збудження, безсоння, з'являються головні болі, судоми тощо. Після ж гострого отруєння спостерігається порушення психічної функції з галюцинаціями, з частковою або цілковитою втратою свідомості. Вживання алкоголю лише посилює дію ТЕС на організм людини. Особливо чутливі до дії ТЕС діти (прихований період дії ТЕС для дітей коротший).

Не менш небезпечними токсичними речовинами є продукти розпаду плюмбум(IV) тетраетилу. В живому організмі ТЕС розкладається з утворенням металевого свинцю, який спричинює гостре отруєння. Отруєння продуктами розпаду ТЕС може відбуватися інгаляційно (у разі вдихання забрудненого повітря) чи перорально (з водою, їжею).

Після гострого отруєння ТЕС та продуктами його розпаду смерть настає впродовж перших 2–5 діб. Якщо ж за цей час смерть не настала, то згодом виявляються ознаки хронічного отруєння елементарним плюмбумом [2]. Варто зазначити, що середній вміст елементарного плюмбу в організмі здорової людини не повинен перевищувати 120 мг [6]. Через це більшість країн світу знизили до мінімуму використання летких сполук плюмбу.

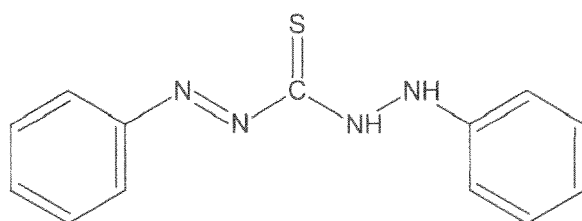
Виробництво високооктанового бензину з використанням плюмбум(IV) тетраетилу окрім токсичності є також доволі небезпечним і в пожежному плані [7]. За останні 20 років в нафто- й газопереробній галузі промисловості відбулося понад 150 великих аварій, де у вибухах брали участь горючі вуглеводні, з яких рідкі складали понад 50%. У аваріях з участю етилованих бензинів в 30 випадках вибухи супроводжувались викидами в атмосферу великих мас токсичних продуктів [8].

Легкість, з якою розсіюються у довкілля в процесі горіння етилованого бензину (як у двигуні внутрішнього згорання, так і під час виникнення аварійних ситуацій на нафтопереробних заводах) токсичні речовини, створюють небезпеку здоров'ю та життю людини. Тому для оперативного прийняття правильного рішення стосовно вибору способів нейтралізації забрудненої зони довкілля, часто виникає потреба без застосування дорогого обладнання здійснити експертний аналіз на наявність в забрудненій зоні певних токсичних речовин, особливо, якщо ці речовини присутні у невеликих кількостях.

Нещодавно [9] нами було описано методику виявлення відносно великих кількостей іонів Pb^{2+} (понад 2 мг в перерахунку на чистий Pb), взятих із об'єктів довкілля у постпожежний період, використовуючи реакції з калій іодидом, калій хроматом та з сульфатною кислотою.

Метою цієї роботи є використання методики виявлення продуктів розпаду плюмбум(IV) тетраетилу, присутніх на об'єктах довкілля в невеликих кількостях (менше 2 мг в перерахунку на чистий Pb), а також самого ТЕС, який міститься у нафтопродуктах, на основі реакції з дитизоном.

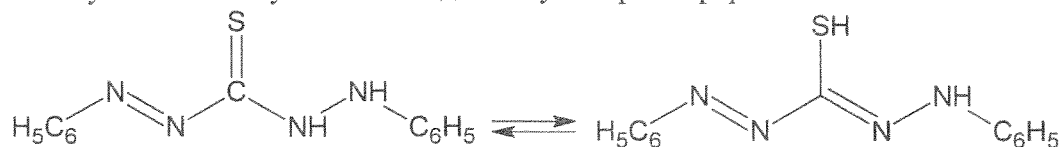
Для ідентифікації і визначення малих кількостей іонів Pb^{2+} в хімічному аналізі широко використовують реакції утворення внутрішньокмплесних сполук. Для цього як реактив часто застосовують дитизон (дифенілтіокарбазон) [2], графічна формула якого зображена на схемі:



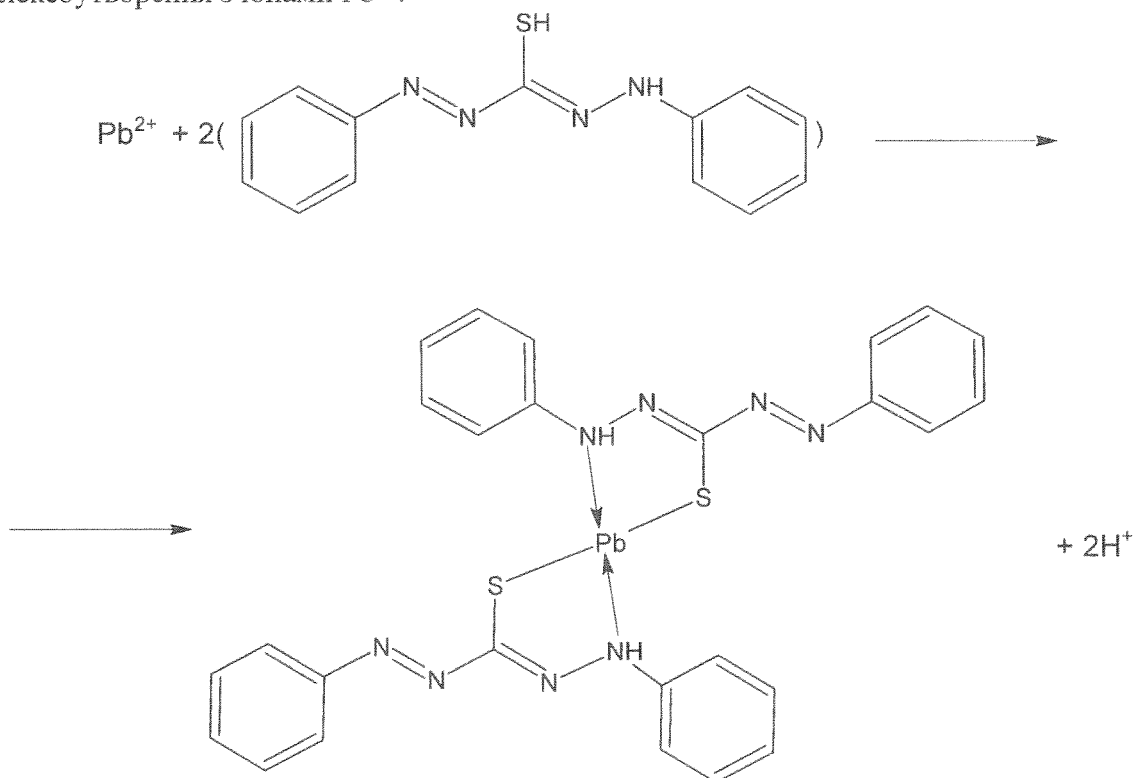
H₂Dtz

Дитизон (H₂Dtz) кристалізується у формі тонких синьо-чорних голок з фіолетовим відтінком. H₂Dtz практично не розчиняється у воді, втім добре розчиняється в багатьох органічних розчинниках. В хімічному аналізі для розчинення дидизону застосовують карбон(IV) тетрахлорид (CCl₄) або хлороформ (CHCl₃). Розчиням дитизону в хлороформі і в деяких інших органічних розчинниках властивий дихроматизм (темно-червоне забарвлення розчинів дитизону в товстому шарі у разі розведення перетворюється в яскраво-зелене).

Група -NH-NH- молекули дитизону містить два атоми гідрогену, які спроможні заміщуватись на іони металів. Однак присутня поруч група -C=S підвищує рухливість лише одного, найближчого до атома сульфуру атома гідрогену групи -NH-NH- і таким чином посилює кислотні властивості цього реактиву. Це також є причиною того, що дитизон в кислих розчинах з катіонами металів утворює тільки однозаміщені комплекси. Рухливість другого атому гідрогену групи -NH-NH- в молекулі H₂Dtz значно менша, ніж першого. Тому заміщення другого атому гідрогену в молекулі дитизону може відбуватись тільки в сильнолужному середовищі. Крім того різна рухливість атомів гідрогену групи -NH-NH- спричинює існування молекули H₂Dtz в двох таутомерних формах:



Власне друга таутомерна форма (на схемі праворуч) найчастіше вступає в реакцію комплексоутворення з іонами Pb²⁺:



Приготування реактивів для аналізу. Для виявлення йонів металів і, зокрема, йонів Pb^{2+} , використовують щойно виготовлений або попередньо очищений розчин дитизону, оскільки під час стояння розчини H_2Dtz легко окиснюється з утворенням дифенілтіокарбодіазону і домішок дитизонатів металів.

При кімнатній температурі готували 0,1% розчин препарату розчиненням 0,0002 моля дитизону (0,05 г) в 100 мл хлороформу. Після фільтрування розчину фільтрат переносили в ділильну лійку місткістю 500 мл, до якої додавали 100 мл розведеного водного розчину амоніаку (1:50). Вміст ділильної лійки збовтували впродовж 5 хв, після чого чекали ще 5 хв, щоб відбулося повне розшарування двох фаз – водної і хлороформної. Далі водну фазу, яка має жовте забарвлення з червонуватим відтінком, відділяли від коричневої хлороформної фази, яку в подальшому відкидали. Водну амоніачну фазу підкислювали 1 н. розчином хлоридної кислоти і в кілька стадій збовтували зі 100 мл хлороформу (до знебарвлення водної фази). Всі хлороформні витяжки, які мали зелене забарвлення об'єднували, після чого додавали ще хлороформ, доводячи об'єм до 500 мл. Одержаний розчин препарату зберігали у скляній посудині, виготовленій з темного скла. Для захисту розчину дитизону від дії кисню повітря на його поверхню наносили тонкий шар 20% розчину сульфатної кислоти [2].

Визначення продуктів розпаду ТЕС. Виявлення п्लомбум(IV) тетраетилу в нафтопродуктах засноване на тому, що під впливом температури, сонячного, ультрафіолетового або рентгенівського проміння в цих продуктах відбувається розкладання $Pb(C_2H_5)_4$ за радикальним механізмом. Присутні в етилованому бензині бромвмісні вуглеводні забезпечують зв'язування утворених радикалів у неорганічні солі п्लомбуму(II) та вищі вуглеводні:



Йони Pb^{2+} при контакті з розчином дитизону утворюють яскраво забарвлений комплекс п्लомбум(II) дитизонату.

Виконання реакції: на фільтрувальний папір наносять 2 краплі досліджуваного нафтопродукту. Впродовж 40 с зволожений нафтопродуктом папір опромінюють ультрафіолетовою лампою. Після цього на паперову пляму крапають щойно виготовлений (зелений) 0,1 % розчин дитизону в хлороформі. Присутність ТЕС в нафтопродуктах проявляється на папері темно-червоною плямою, яка засвідчує утворення комплексу п्लомбум(II) дитизонату. За відсутності п्लомбум(IV) тетраетилу пляма на папері залишатиметься зеленою. Цю реакцію можна здійснювати також в пробірці.

В невелику пробірку вносять декілька крапель досліджуваного розчину і додають краплями розчин дитизону в хлороформі. Суміш ретельно перемішують. Зміна зеленого забарвлення шару органічного розчинника на оранжево-червоне свідчить про наявність у зразку йонів Pb^{2+} . Якщо бензин вже був забарвлений, то його спочатку знебарвлюють, за допомогою активованого вугілля.

Щоб можна було встановити присутність п्लомбум(IV) тетраетилу в харчових продуктах рослинного походження (наприклад, у фруктах та овочах, вирощених в прищосейних ділянках) та одязі, що перебував у забрудненій зоні довкілля (наприклад, поблизу пожежі на нафтопереробному заводі), спочатку здійснюють екстракцію ТЕС настоюванням відповідних зразків в органічних розчинниках (діетиловому етері, етанолі тощо), а потім з цією витяжкою здійснюють реакцію з дитизоном.

Висновок. Контроль за наявністю дуже токсичних речовин нафтопереробної промисловості – п्लомбум(IV) тетраетилу та продуктів його розпаду у забруднених після пожежі об'єктах довкілля можна швидко і надійно здійснювати за аналітичною реакцією йонів важких металів з дитизоном (дифенілтіокарбазоном).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. – М.: Химия, 1981.- 272с.

2. Крамаренко В.П. Токсикологічна хімія. К.: Вища школа, 1995.- 423с.
3. Швайкова М. Д. Токсикологическая химия. М.: Медицина, 1975. - 377 с.
4. Химическая энциклопедия. Т. 4. М.:Изд.-во «Большая Российская энциклопедия», 1998.- С. 303.
5. Мудра І. Г., Денисюк О. Б., Москв'як Н.В. Гігієнічна оцінка впливу атмосферних забруднень на стан здоров'я населення Львівської області. Зб. наук. праць «Актуальні проблеми профілактичної медицини» вип. 6. Дрогобич: Коло, 2004. –С. 45-46.
6. Токсикологическая химия. Учебник для вузов (под ред. Т.В. Плетеневой). – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2005.-512 с.
7. Справочник. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Справ. Изд. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990.
8. Откідач Д.М., Методика оцінки вибухонебезпечних об'єктів: Зб. наук. праць «Пожезна безпека» ЛДУ БЖД, УкрНДІПБ МНС України, 2006.– №9.– С. 173-178.
9. Щербина О.М., Михалічко Б.М., Безека Р.Ю. Аналітичне виявлення Плюмбуму й Барію в доквілі у післяпожежний період: Зб. наук. праць «Пожезна безпека» ЛДУ БЖД, УкрНДІПБ МНС України, 2006.– №9. – С. 170-173.

УДК 621.316.933

В.І.Гудим, д.т.н., Р.І.Стасьо, С.Б.Ярмуш (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності), В.Г.Процюк (Західна електроенергетична система)

МОДЕЛЮВАННЯ ДИНАМІЧНИХ ВОЛЬТ-АМПЕРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБМЕЖУВАЧІВ ПЕРЕНАПРУГИ

В роботі розглянуто застосування обмежувачів перенапруг нелінійних та один з підходів апроксимації їх вольт-амперних характеристик, адекватне відтворення яких дозволяє отримати достовірні результати під час математичного моделювання електричних процесів в захищених ОПН від перенапруг електроустановках.

Вступ. Серед надзвичайних ситуацій техногенного характеру можна виділити перебої електропостачання міст та населених пунктів, викликані пошкодженням ізоляції кабельних ліній, силових трансформаторів, вимикачів та іншого силового електрообладнання спричинені перенапругами грозового та комутаційного походження.

Перенапруги, зумовлені грозовими розрядами, багатократно перевищують рівні номінальних напруг і характеризуються великою крутизною фронту хвилі. Вони особливо небезпечні для трансформаторів, реакторів, конденсаторів та кабельних ліній, ізоляція котрих після пробиття хвилею перенапруги не відновлюється.

Пошкодження ізоляції електромагнітних і комутаційних апаратів спричиняється й комутаційними процесами силового електрообладнання, особливо вимиканням струмів у контурах зі значними індуктивностями. Комутаційні перенапруги виникають внаслідок раптових змін схеми чи параметрів мережі. Типовими комутаціями є планові і аварійні вимикання і вмикання ліній, трансформаторів та інших елементів електромережі, під час яких виникають перехідні процеси. Внаслідок високої добротності контурів, які складаються з індуктивностей і ємностей проводів лінії або обмоток трансформаторів та реакторів, перехідні процеси під час комутацій мають коливний затяжний характер і можуть призвести до виникання значних перенапруг, особливо при ненульових початкових умовах [3].