



УДК 541.183

Поступила 12.04.2013

А. С. ПАНАСЮГИН, БНТУ, О. А. БЕЛЫЙ, ЦСА НАН Беларуси, В. В. ХОДИН, БелНИЦ «Экология»,
Д. П. МИХАЛАП, З. Н. ЧИПУРКО, БНТУ

ОЦЕНКА ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ВВЕДЕНИЯ НОРМИРОВАНИЯ В ВЫБРОСАХ В АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ПО ОБЩЕМУ СОДЕРЖАНИЮ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Показано, что оценка целесообразности введения нормирования выбросов в атмосферу и сточные воды от общего содержания органического углерода основана на четырех аспектах: особенности анализа ТОС, экспрессивности анализа ТОС, цены на инструменты и области применения ТОС анализаторов. В настоящее время использование ТОС, как нормированных показателей воды, воздуха, отходов и почв в Республике Беларусь, нецелесообразно.

The evaluation of the expediency of the introduction of normalizing in air emissions and waste water by total organic carbon content based on four aspects: peculiarity of TOC analysis, expressivity of TOC analysis, the price of instruments and the field of application of TOC analyzers. At the present time using TOC as normalized indicators in water, air, waste and soil in the Republic of Belarus is not appropriate.

В настоящее время идет процесс гармонизации законодательства Республики Беларусь с законодательными актами Евросоюза в области охраны окружающей среды. В частности, речь идет о введении нормирования по содержанию органического углерода в выбросах в атмосферу и сточных водах, что в свою очередь вызывает необходимость проведения контроля данного показателя в различных отраслях промышленности. В литейном производстве имеется ввиду контроль отходящих газов и сточных вод формовочных и стержневых участков, участков литья по выплавляемым моделям и т. д.

На сегодняшний день декларируется, что определение общего содержания органического углерода Total organic carbon (ТОС) может лежать в основе мониторинга состояния окружающей среды. Кроме того, что данный метод является наиболее экспрессивным.

Сообщается, что анализ ТОС можно использовать вместо проведения более сложных измерений, например, при определении в стоках продуктов нефтехимии, растворителей, фармацевтических препаратов, хлорсодержащих веществ, пестицидов [1–3].

По результатам, полученным в ходе измерения содержания ТОС, в дальнейшем принимается решение о проведении дополнительных анализов (хроматографии, масс-спектрометрии и т. д.).

Целью данной работы являлась оценка целесообразности введения показателей нормирования в выбросах в атмосферный воздух и сточных водах по общему содержанию органического углерода.

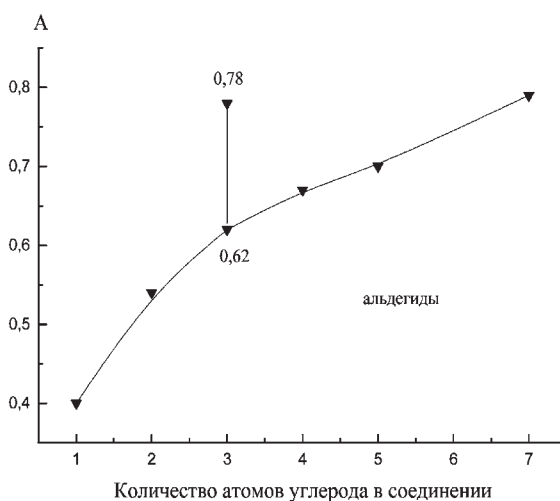
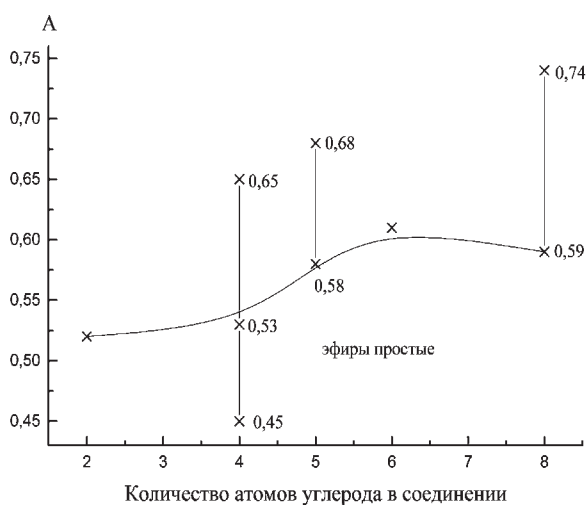
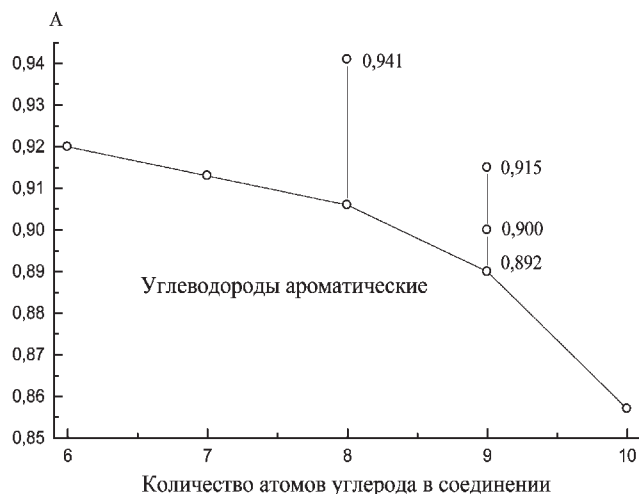
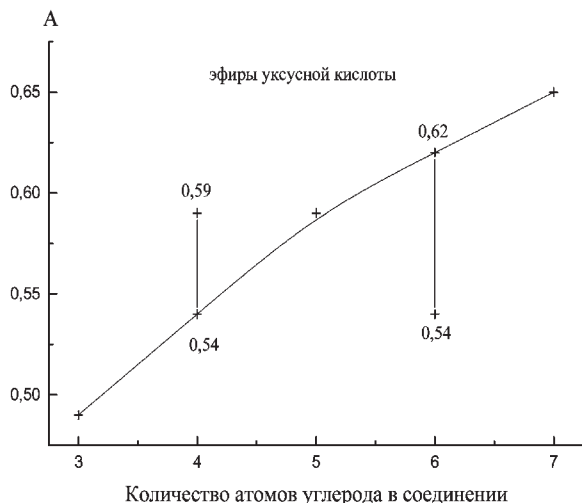
В рамках выполнения работы рассмотрены четыре аспекта:

- специфичность анализа ТОС;
- экспрессивность анализа ТОС;
- производители анализаторов ТОС и стоимость приборной базы;
- область применения анализаторов ТОС.

В качестве базовых объектов для анализа были взяты соединения, входящие в группу летучих органических соединений (ЛОС) в количестве 102 веществ, относящихся к различным классам органики, в том числе углеводороды предельные, углеводороды ароматические, углеводороды полициклические ароматические, спирты и фенолы, простые эфиры, альдегиды, сложные эфиры (кроме эфиров кислот фосфора), кетоны, органические кислоты и перекиси, соединения, содержащие серу.

Специфичность анализа ТОС

На рисунке приведены данные относительного содержания углерода (A) в зависимости от массы углерода (количество атомов углерода) в молекуле соединения для разных классов органических веществ. Данный показатель фактически является



Зависимость относительного содержания углерода (A) от массы углерода (количество атомов углерода) в молекуле соединения для различных классов органических веществ

значением ТОС для индивидуальных органических веществ.

Значения A определяли по формуле:

$$A = M_y / M_m,$$

где M_y – масса углерода в молекуле (количество атомов углерода); M_m – молекулярная масса молекулы.

Анализируя данные изменения значений показателя A в рамках отдельных классов соединений, только в ряде случаев можно говорить об определенной корреляции в зависимости от содержания атомов углерода в молекуле. Например, для производных бензола (углеводороды ароматические) при содержании восьми атомов углерода (C_8) значение A может меняться от 0,91 до 0,94, а при содержании девяти атомов – от 0,892 до 0,915, для эфиров уксусной кислоты при C_4 – от 0,54 до 0,59, при C_6 – от 0,54 до 0,62, для простых эфиров при C_4 – от 0,45 до 0,65, при C_5 – от 0,58 до 0,68, при C_8 – от 0,59 до 0,74.

В таблице приведены значения ряда показателей для различных классов соединений, содержа-

щих шесть атомов углерода в молекуле. Как видно из таблицы, вещества относятся ко 2–4-му классу опасности, имеют ПДК от 0,01 до 60,0 мг/м³, при этом значения показателя A находятся в пределах 0,62–0,92.

Зависимость относительного содержания углерода (A) у веществ, содержащих шесть атомов углерода в молекуле для различных классов органических соединений

Название	Формула	Молекулярная масса	A	Класс опасности	ПДК
Гексан	C_6H_{14}	86	0,85	4	60
Циклогексан	C_6H_{12}	84	0,86	4	1,4
Бензол	C_6H_6	78	0,92	2	0,1
Диацетоновый спирт	$C_6H_{12}O_2$	116	0,62	–	0,3
Циклогексанол	$C_6H_{12}O$	100	0,72	3	0,06
Фенол	C_6H_6O	94	0,77	2	0,01
Бутилцеллозольв	$C_6H_{14}O_2$	118	0,61	3	1
Бутилацетат	$C_6H_{12}O_2$	116	0,62	4	0,1
Циклогексанон	$C_6H_{10}O$	98	0,73	3	0,04
Метилизобутилкетон	$C_6H_{12}O$	100	0,72	4	0,1

Необходимо учитывать, что в реальных условиях значения ТОС представляют собой сумму показателя A соединений, присутствующих в выбросе или сбросе с учетом процента содержания органики и массовой доли того или иного вещества.

На основании изложенных выше данных можно сделать вывод, что показатель ТОС только отражает общее содержание органического углерода и не может являться критерием для идентификации загрязняющих веществ с точки зрения наличия конкретного соединения в выбросах или сбросах. Показатель ТОС даже не может служить основанием для отнесения присутствующих в пробе органических соединений к тому или иному классу ЛОС. Следовательно, анализ ТОС не является специфичным.

Экспрессивность анализа ТОС

Последовательность проведения ТОС-анализа.

ТОС-показатель – это только один из интегральных показателей форм углерода. Чтобы понять, как именно он связан с другими интегральными показателями, принято разделять формы углерода на следующие типы:

- Total carbon (ТС) – общий углерод.
- Total organic carbon (ТОС) – общий органический углерод.
- Total inorganic carbon (ТИС) – общий неорганический углерод.
- Non-Purgeable Organic Carbon (НПОС) – нелетучий органический углерод.
- Purgeable Organic Carbon (ПОС) – летучий органический углерод.

Между этими показателями устанавливается следующая связь:

$$ТС = ТОС + ТИС,$$

$$ТОС = НПОС + ПОС.$$

К примеру, измерение содержания ТОС в воде проходит в четыре этапа:

- 1) подкисление пробы и удаление неорганического углерода (ТИС);
- 2) отделение продувкой летучих органических соединений, измерение суммарного содержания, которое (ПОС) проводится отдельно;
- 3) окисление оставшихся в пробе углеродсодержащих соединений (окисление проходит через прямое высокотемпературное (1300 °С) или каталитическое (680 °С) сгорание, либо же при помощи методики воздействия ультрафиолетом или термического окисления в присутствии персульфата);
- 4) детектирование.

Для сравнения при количественном и качественном определении органических загрязнений

в различных водных средах при использовании метода твердофазной микроэкстракции (SPME) с последующим их хроматографическим определением выполняются две операции: экстракция и собственно хроматографический анализ [4].

Производители анализаторов ТОС и стоимость приборной базы

Основные фирмы-производители анализаторов ТОС: Analytik Jena AG, Anatel Corporation, Chromatography & Instruments Company (CIC), Lachat Instruments, Elementar Analysensysteme GmbH, LAR Process Analysers AG, Mettler-Toledo International Inc (Испания), O. I. Corporation, Skalar Inc. Shimadzu Corporation (Шимадзу), Star Instruments Inc., Teledyne Tekmar (бывшая Tekmar-Dohrmann). Данные приборостроительные компании специализируются на производстве аналитического оборудования для контроля чистоты воды, анализаторов содержания органических соединений в воде. Производят лабораторные, портативные и промышленные анализаторы содержания общего органического углерода (органических соединений) в воде для непрерывного определения содержания органических соединений в чистой и сверхчистой воде для фармацевтической, микроэлектронной, полупроводниковой промышленности и т. д.

При изучении ценовых предложений на аналитическое оборудование приведенных выше фирм было выяснено, что стоимость приборов модификаций 2008–2012 гг. составляет 22 000–50 000 евро, что по стоимости может конкурировать с последними модификациями газо-жидкостных хроматографов.

Область применения анализаторов ТОС

Основной областью применения анализаторов ТОС является обязательное определение качества технологической воды при работе с полупроводниками или в отраслях, для которых существуют особые требования к ультравысокой чистоте технологической воды и инструментов, для процессов очистки или отмывки, а также при производстве лекарств.

Как и для более сложных приборов, анализаторы ТОС для надежной работы требуют квалифицированных специалистов, которые должны регулярно проводить калибровку, тестирование и обслуживание приборов.

Выводы

Установлено, что показатель ТОС только иллюстрирует общее содержание органического углерода и не может являться критерием для идентификации загрязняющих веществ с точки зрения наличия конкретного соединения в выбросах или

сбросах. Показатель ТОС даже не может служить основанием для отнесения присутствующих в пробе органических соединений к тому или иному классу ЛОС. Следовательно, анализ ТОС не является специфичным. При превышении установленных значений требуется привлечение других более специфичных методов анализа для определения количественного и качественного характера загрязнений.

Принимая во внимание то, что стоимость анализаторов ТОС модификаций 2008–2012 гг. составляет 22 000–50 000 евро, что по стоимости может конкурировать с последними модификациями

хроматографов, цена оборудования не соответствует диапазону решаемых задач.

Показано, что область применения данного оборудования ограничена и требует затрат на обслуживание сопоставимых с обслуживанием оборудования, решающего более широкий спектр задач (хроматографы, хромато-массы, атомно-абсорбционные спектрофотометры и т. д.).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение ТОС в перечень нормируемых показателей в водах, воздухе, отходах и почвах на территории Республики Беларусь на сегодняшний день нецелесообразно.

Литература

1. Современные методы определения содержания общего азота и углерода в пробах природных вод // Вода: Химия и экология. 2009. № 10. С. 28–33.
2. Я г о в Г. В., Т а т а р е в а А. М. Приборно-методическое обеспечение для измерения концентрации общего углерода в различных типах вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. № 11. С. 46–49.
3. ГОСТ Р 52991-2008. Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода.
4. МВИ. МН 2803-2007. Количественное определение растворенных нефтепродуктов в природных, питьевых и сточных водах методом газовой хроматографии с твердотельной микро-экстракцией.