

На правах рукописи

ФАДЕЕВ Максим Владимирович

РАЗРАБОТКА СРЕДСТВА ЭКСПРЕСС-ОБНАРУЖЕНИЯ ВЕЩЕСТВ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХАРАКТЕРА НА ПОВЕРХНОСТЯХ ОБЪЕКТОВ
ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА

Специальность 05.26.02 – Безопасность в чрезвычайных ситуациях
(транспорт)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский государственный университет путей сообщения» (МГУПС (МИИТ)) на кафедре «Химия и инженерная экология»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Пашинин Валерий Алексеевич

Официальные оппоненты:

Устинов Олег Александрович, доктор химических наук, старший научный сотрудник, открытое акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (ОАО «ВНИИНМ»), главный научный сотрудник

Зубрев Николай Иванович, кандидат технических наук, доцент, МГУПС (МИИТ), кафедра «Техносферная безопасность», профессор

Ведущая организация:

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Академия гражданской защиты Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий» (ФГБОУ ВПО «Академия гражданской защиты МЧС России»)

Защита состоится «17» декабря 2013 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 218.005.03, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет путей сообщения» (МГУПС (МИИТ)), по адресу: 127994, г. Москва, ул. Образцова, д. 9 стр. 9, ауд. 2505.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГУПС (МИИТ).

Автореферат разослан «__» ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 218.005.03,
кандидат технических наук, доцент

**Плицына
Ольга Витальевна**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. По статистическим данным Министерства транспорта РФ около 20% общего объема грузоперевозок приходится на опасные грузы (ОГ), основной объем которых перевозится железнодорожным и автомобильным транспортом.

На железнодорожном транспорте (ЖДТ) ежегодно происходит большое количество аварийных происшествий и инцидентов с ОГ. Весомая доля в объемах перевозок ОГ и статистике происшествий с ними приходится на аварийно химически опасные вещества (АХОВ) окислительного характера (окислители, окисляющие вещества), такие как серная и азотная кислоты, азотнокислые окислители ракетных топлив, сжиженный хлор, пероксид водорода и другие крупнотоннажные продукты, представляющие высокую опасность при утечках и аварийных разливах.

В соответствии с Федеральным законом №17-ФЗ «О железнодорожном транспорте в Российской Федерации» (ст. 21 п.3) ответственность за безопасность перевозки, погрузки и выгрузки опасных химических грузов возложена на грузоотправителя и грузополучателя, которые должны иметь необходимые силы и средства для ликвидации чрезвычайных ситуаций (ЧС) и их последствий. Однако, в связи с отсутствием технического регламента обеспечения химической безопасности, предусмотренного Федеральным законом №184-ФЗ «О техническом регулировании» от 27.12.2002 г. (ст.7), до сих пор не сформирована целостная нормативная и техническая база, необходимая для создания централизованной системы обеспечения безопасности обращения с опасными веществами (в том числе и при их транспортировании).

С появлением на рынке железнодорожных услуг большого числа независимых участников перевозочного процесса, усложнился контроль за безопасностью на всех его этапах, возникают новые риски проявления транспортных опасностей грузов. Более того, в последние десятилетия парк технических средств ЖДТ физически и морально устарел. Отмечаются факты сокрытия случаев нарушений правил безопасности при работе с ОГ, недостаточного контроля за их учетом и расследованием, частые случаи использования предприятиями специализированного подвижного состава для ОГ не по назначению. В целом, по мнению специалистов, существовавшая ранее система управления безопасностью и государственного надзора фактически разрушена.

Ведущие ученые в области безопасности перевозок ОГ, помимо отсутствия четкой нормативной базы, указывают на наличие серьезных проблем в создании систем и средств обеспечения качества работ при подготовке перевозок ОГ и их транспортировании. Среди основных путей решения технических задач обеспечения безопасности перевозок опасных веществ выделяют следующие:

- совершенствование системы мониторинга и контроля перевозок ОГ;
- создание штатных комплектов мобильных средств индикации опасностей при перевозке ОГ;
- разработка средств идентификации опасных веществ, попавших в окружающую среду в результате транспортной аварии или инцидента;
- создание мобильных средств разведки в зоне действия поражающих факторов источников ЧС;

- разработка комплекса технических средств диагностики состояния котлов цистерн для ремонтных предприятий и предприятий-грузоотправителей, обеспечивающих проверку их состояния перед наливом ОГ и передачей для перевозки.

Существующие способы идентификации опасных веществ реализованы, как правило, в сложных дорогостоящих стационарных приборах, требуют специально обученного персонала, что практически исключает возможность их использования в текущей работе для решения вышеперечисленных задач на транспорте.

Исходя из этого, становится очевидным, что задача создания универсальных, простых и дешевых средств обнаружения опасных веществ является весьма актуальной, поскольку это во многом определяет поддержание транспортной безопасности страны на должном уровне.

Целью исследования является повышение уровня безопасности работ на объектах ЖДТ при обращении с опасными веществами (хранении, транспортировании, погрузочно-разгрузочных работах) и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций, связанных с их транспортированием.

Научная задача состоит в теоретическом обосновании и технической реализации эффективного и простого в применении способа экспресс-обнаружения веществ окислительного характера в условиях перевозочного процесса с целью предотвращения ЧС и при проведении аварийно-спасательных и других неотложных работ (АСДНР) в зоне ЧС.

Для достижения поставленной цели решались следующие частные задачи:

1. Анализ статистических данных о происшествиях при транспортировании ОГ и выявление основных причин происшествий. Анализ недостатков существующей системы обеспечения безопасности работы с ОГ и предупреждения ЧС с ОГ на транспортных объектах, предложение возможных путей ее совершенствования.

2. Анализ индивидуальных химических и токсикологических свойств окисляющих веществ, основных характеристик средств перевозки и хранения окислителей и обобщение круга задач, решаемых с помощью средств экспресс-обнаружения на транспортных объектах, формулирование требований к таким средствам.

3. Анализ и оценка существующих методов обнаружения окислителей на технических объектах, выявление их преимуществ и недостатков при использовании в условиях работы транспорта. Выбор наиболее удобного, простого в использовании и эффективного способа экспресс-обнаружения окислителей на поверхностях транспортных объектов.

4. Разработка состава индикаторной рецептуры для экспресс-обнаружения веществ окислительного характера с учетом особенностей протекания аналитической химической реакции, лежащей в основе выбранного способа, факторов, влияющих на механизм ее протекания.

5. Разработка опытного образца устройства экспресс-обнаружения, оценка практических возможностей и перспективности применения устройства на основе предложенного способа в транспортной и других отраслях.

Объекты исследования:

- средства и способы обеспечения безопасности технических работников предприятий, аварийно-спасательных подразделений, задействованных в АСДНР на объектах ЖДТ, связанных с перевозкой опасных грузов окислительного характера;

- способы предупреждения ЧС при перевозке опасных грузов на ЖДТ;
- средства и способы диагностики технического состояния подвижного состава и стационарных объектов ЖДТ и предприятий грузоотправителя и грузополучателя, задействованные в перевозках ОГ.

Предмет исследования – методы и средства выявления утечек, просыпаний и проливов окисляющих веществ, негерметичности запорной арматуры емкостей, трещин, пробоин, коррозионных и других сквозных повреждений тары, фактов некачественной очистки ее поверхностей, технических агрегатов и рабочих поверхностей после контакта с окисляющими веществами.

Теоретическая основа исследования. Проблемами обеспечения безопасности при перевозке ОГ, также как и решением задач химического анализа объектов техногенной и природной сред, разработкой средств экспресс-контроля загрязнений занимается очень широкий круг отечественных и зарубежных ученых. Наибольший интерес представляют исследования: В.Н. Андросюка, В.А. Владимирова, В.И. Купаева, В.А. Легасова, В.И. Медведева, В.М. Пономарёва, В.Г. Попова, В.Н. Филиппова – по вопросам химической безопасности и безопасности оборота опасных грузов; И.П. Алимарина, В.Г. Амелина, С.Г. Дмитриенко, Ю.С. Другова, Ю.А. Золотова, В.М. Иванова, В.М. Островской, Т.М. Шеховцовой – по проблемам экспресс-обнаружения опасных веществ.

Область исследования соответствует п.1, п.7, п.13 и п.15 паспорта специальности 05.26.02 – Безопасность в чрезвычайных ситуациях, в части исследования актуальных проблем обеспечения безопасности в ЧС техногенного характера, методов принятия решений в ЧС, разработки новых способов и средств предотвращения поражения людей при действии поражающих факторов источников ЧС, технического совершенствования технологии ведения АСДНР.

Положения, выносимые на защиту:

1. Принцип повышения уровня безопасности перевозок опасных грузов и ведения аварийно-спасательных и восстановительных работ в зоне ЧС с опасными грузами на транспортных объектах, основанный на применении компактных средств оперативного обнаружения загрязнений поверхностей транспортных объектов опасными веществами.

2. Эксплуатационные и аналитические требования к технологии экспресс-обнаружения опасных веществ окислительного характера.

3. Способ экспресс-обнаружения окисляющих веществ, заключающийся в нанесении аэрозоля индикаторной рецептуры на подозрительную поверхность транспортного объекта и наблюдении контрастного индикационного окрашивания участков поверхности, загрязненных окисляющими веществами.

4. Выбор конструкции аэрозольного устройства и разработанный состав индикаторной рецептуры, помещаемой в устройство.

5. Методика экспресс-обнаружения веществ окислительного характера для повышения уровня безопасности транспортных объектов с использованием разработанного автором средства.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием в процессе исследования поверенных и аттестованных средств измерений, оборудования и материалов, применением общепринятых методов химических и физико-химических исследований, сравнительного анализа, математической статистики, обоснованностью принимаемых допущений и подтверждается

сходимостью расчетных данных и результатов натуральных испытаний разработанного средства.

Научная новизна работы:

1. Предложено применение средств экспресс-контроля наличия опасных веществ (загрязненности ими поверхностей объектов) при их перевозке на ЖДТ для снижения риска поражения людей при работе с ними и предотвращения аварийных ситуаций, связанных с проливами, просыпаниями и утечками веществ окислительного характера из транспортных емкостей при транспортировании, погрузочно-разгрузочных работах, других технологических операциях.

2. Предложен аэрозольный способ экспресс-обнаружения просыпаний, проливов и утечек опасных веществ из транспортных емкостей и фактов некачественной очистки поверхностей после контакта с опасным веществом. Способ заключается в нанесении аэрозоля индикаторной рецептуры на обследуемую поверхность с последующим наблюдением на ней контрастного индикаторного окрашивания в местах скопления опасного вещества.

3. Научно обоснован состав индикаторной рецептуры для экспресс-обнаружения веществ окислительного характера в условиях работы транспортных предприятий.

4. Выявлены закономерности изменения индикаторных свойств крахмалов и впервые предложены принцип критерии для определения возможности использования крахмала определенного типа в качестве компонента индикаторной системы в составе индикаторной рецептуры для экспресс-обнаружения и в практике лабораторного анализа.

5. Предложен и запатентован способ оценки полноты дезинфекции поверхностей объектов и оборудования дезинфицирующими рецептурами окислительного характера с помощью разработанного средства экспресс-обнаружения окислителей.

Практическая значимость работы:

1. Разработано и опробовано компактное, носимое, простое и удобное в использовании аэрозольное устройство для экспресс-обнаружения веществ окислительного характера.

2. Разработана методика приготовления индикаторной рецептуры для экспресс-обнаружения окисляющих веществ, помещаемой в аэрозольное устройство.

3. Предложена методика экспресс-обнаружения веществ окислительного характера с целью предупреждения ЧС и поражения людей в ходе штатной работы с окисляющими веществами на ЖДТ и при проведении АСДНР в зоне ЧС.

4. Предложен алгоритм принятия решений о необходимости реализации повышенных мер безопасности при работе с ОГ на ЖДТ, основанный на применении средств экспресс-обнаружения опасных веществ в ходе текущей работы транспортного предприятия.

Личный вклад соискателя. Соискателем самостоятельно:

- сформулированы задачи исследования и окончательные выводы;
- в достаточном объеме получены, обработаны и интерпретированы все представленные в работе результаты теоретических и экспериментальных исследований;

- разработан состав индикаторной рецептуры, предложены способ и методика экспресс-обнаружения окисляющих веществ на транспортных объектах, проведены лабораторные испытания разработанного устройства.

С участием автора разработана концепция решения научной проблемы, поставлена научная задача исследования и предложена идея применения разработанного средства в области контроля полноты дезинфекции.

Апробация результатов исследования. Основные положения диссертационного исследования докладывались, обсуждались и получили положительную оценку на:

1. V международной научно-практической конференции «TRANS-MECH-ART-CHEM» (Москва, 2008 г.).

2. Научно-практической конференции «Наука МИИТа – транспорту» в рамках Недели науки – 2009 (Москва, МИИТ, 2009 г.).

3. XV международной научно-практической конференции «Проблемы защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций» (Москва, 2010 г.).

4. Девятой международной научно-методической конференции «Безопасность жизни и деятельности человека: образование, наука, практика» (Львов, 2010 г.).

5. Одиннадцатой научно-практической конференции «Безопасность движения поездов» (Москва, МИИТ, 2010 г.).

6. Десятой международной научно-практической конференции «Безопасность жизни и деятельности человека: образование, наука, практика» (Киев, 2011 г.).

7. Заседании кафедры «Безопасность жизнедеятельности» МГУПС (МИИТ) (Москва, 2012 г.).

Макетный образец аэрозольного устройства представлялся на Международном салоне промышленной собственности «Архимед-2009» (Москва, 2009 г.).

Опытный образец аэрозольного устройства представлялся на Международной выставке средств обеспечения безопасности государства «ИНТЕРПОЛИТЕХ 2013» (Москва, 2013 г.).

Реализация и внедрение результатов работы.

Отдельные результаты исследований использованы:

- при выполнении ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт биологического приборостроения» научно-исследовательской работы, шифр «Суган» (государственный контракт №6346 от 07.03.2008 г.), в части разработки способа и состава индикаторной рецептуры для экспресс-обнаружения веществ окислительного характера, применяемых при дезинфекционной обработке поверхностей;

- при разработке методических пособий для нештатных аварийно-спасательных формирований (НАСФ), создаваемых в структурном подразделении ОАО «РЖД»: «Группа обслуживания защитных сооружений гражданской обороны» и «Звено обслуживания защитных сооружений гражданской обороны» (утв. распоряжением ОАО «РЖД» от 9 марта 2010 г. №242р), в части оснащения подразделений средствами химической разведки.

Получен патент Роспатента № 2436082 на изобретение «Способ и состав индикаторной рецептуры для экспресс-обнаружения дезинфектантов с действующим веществом окислительного характера на поверхностях объектов и выявления полноты дезинфекции».

Результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе на кафедре «Химия и инженерная экология» МГУПС (МИИТ) при подготовке студентов специальности «Инженерная защита окружающей среды» и направления «Техносферная безопасность» по дисциплинам «Физическая химия» и «Аналитическая химия и физикохимические методы анализа».

Публикации. Основное содержание работы представлено в 13 публикациях, из них 1 – патент на изобретение, 4 – статьи в рецензируемых периодических изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Работа содержит 185 страниц машинописного текста, в том числе 18 таблиц, 46 рисунков, приложения на 13 страницах. Список использованных источников включает 123 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе проведен анализ статистических данных Ростехнадзора по безопасности транспортирования опасных грузов. Перевозка опасных грузов продолжает оставаться одним из наиболее значимых факторов риска на железнодорожном транспорте. В кризисные 2008 и 2009 гг. объемы перевозки ОГ железнодорожным транспортом превышали 200 млн т/год (рисунок 1).

Количество организаций, деятельность которых связана с перевозками опасных веществ, в последние годы заметно возросло (рисунок 2): с 5588 в 2006 г. до 6510 в 2011 г. Активный рост, по мнению некоторых исследователей, усложняет контроль надлежащего обеспечения безопасности работы этих предприятий. Более того, отмечается увеличение количества фактов сокрытия информации о происшествиях с ОГ и нарушениях правил безопасности при работе с ними.

К основным причинам возникновения инцидентов с опасными грузами при их перевозке железнодорожным транспортом относятся:

- старение основных фондов предприятий, прежде всего транспортных средств,

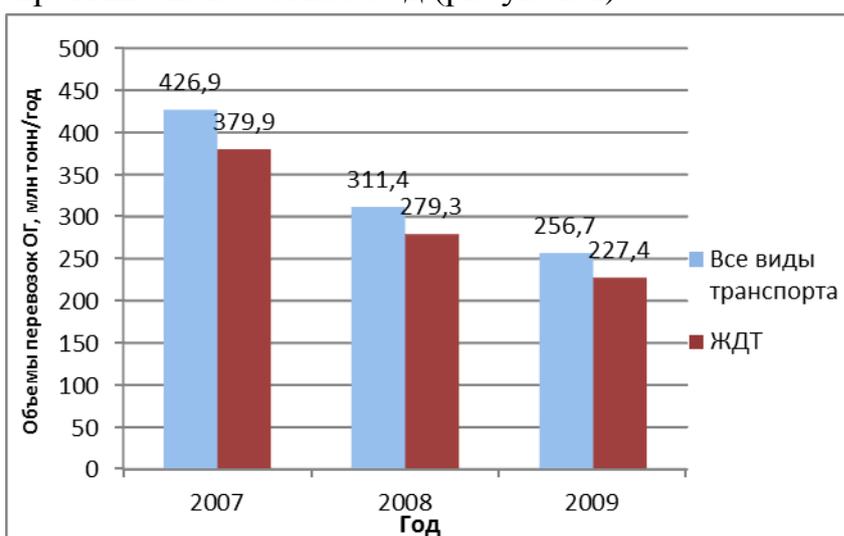


Рисунок 1 – Объемы перевозок опасных грузов всеми видами транспорта и ЖДТ (по данным Ростехнадзора)

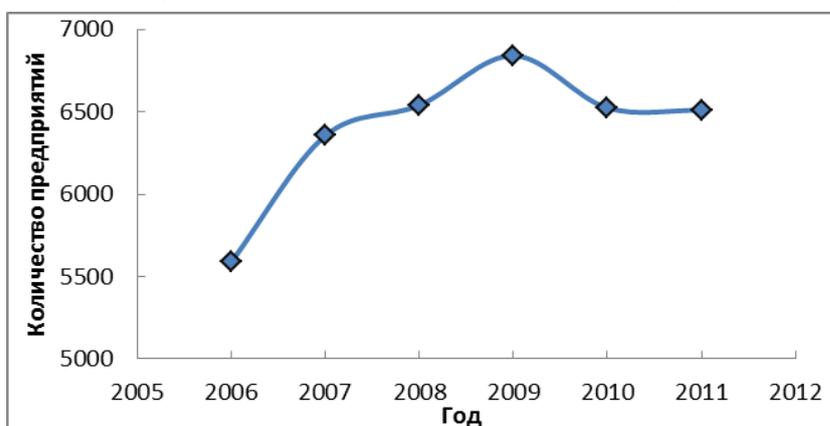


Рисунок 2 – Количество организаций, осуществляющих деятельность, связанную с транспортированием опасных веществ (по данным Ростехнадзора)

предназначенных для перевозки опасных грузов и их использование под другие грузы;

- утечки опасных веществ из загруженных емкостей вследствие неудовлетворительного технического состояния транспортных средств и арматуры (свыше 80 % общего числа инцидентов) по сварным соединениям, неисправностям запорной и сливно-наливной арматуры;

- низкий уровень трудовой и технологической дисциплины, недостаточная квалификация работников, руководителей.

Выявлено, что основное внимание в современных исследованиях уделяется мерам повышения безопасности перевозок и предотвращения ЧС организационного характера (пересмотр маршрутов движения, инструкций, ужесточение ответственности), однако при этом не рассматривается проблема модернизации технических средств оперативного контроля потенциально опасных объектов. Определено, что используемые на предприятиях ЖДТ способы и технические средства предупреждения инцидентов, аварийных ситуаций, поражения людей не позволяют своевременно и оперативно выявлять факты проливов, просыпаний и утечек опасных веществ, негерметичности запорной арматуры транспортных емкостей, сквозных повреждений тары и некачественной очистки различных поверхностей после контакта с опасными веществами. Отмечается, что на объектах химического производства системы обнаружения фактов утечки АХОВ используются достаточно широко. Однако такие системы в большинстве случаев непригодны для использования на транспортных объектах, ввиду широкого круга и многотипности транспортируемых АХОВ, особых условий работы ЖДТ.

Автором предлагается оснастить работников предприятий, задействованных в работе с ОГ, аварийно-спасательные и восстановительные подразделения, контролирующие органы средствами экспресс-обнаружения (скрининга) опасных веществ в соответствии со схемой на рисунке 3. Это позволит выявить потенциальную угрозу возникновения чрезвычайной ситуации и принять оперативные меры по устранению угрозы ее развития, а также предотвратить поражение людей в ходе текущей работы с ОГ или при проведении АСДНР.

Например, при осмотре загруженного вагона-цистерны для перевозки жидких окисляющих продуктов перед ее передачей для перевозки на железную дорогу, грузоотправителю целесообразно провести полное или выборочное экспресс-обследование (скрининг) поверхности котла, рамы, тележек на предмет наличия утечек в потенциально опасных зонах. Наиболее характерные из них показаны на примере железнодорожной цистерны модели 15-1548 для перевозки улучшенной серной кислоты (рисунок 4): 1 – сварные швы соединения листов обечайки и днищ, 2 – сливно-наливное оборудование, люк-лаз и места прикрепления элементов их защиты, 3 – места прикрепления лестницы, 4 – зона границы жидкой фазы внутри котла залитой цистерны, 5 – придонный слой остатков продукта после слива, 6 – элементы крепления котла к раме (опорные бруски, лапы, стяжные хомуты), 7 – срединная зона котла. Утечки в зонах 1-6 обуславливаются в большинстве случаев сквозными повреждениями котла, вызываемыми повышенной коррозионной активностью сварных и болтовых соединений, точек соприкосновения металлических деталей, а также повреждением элементов или выходом из строя сливно-наливного оборудования (в зоне 2). В зоне 7 существует повышенный риск

поперечного трещинообразования и поперечного излома котла при сильных механических воздействиях.

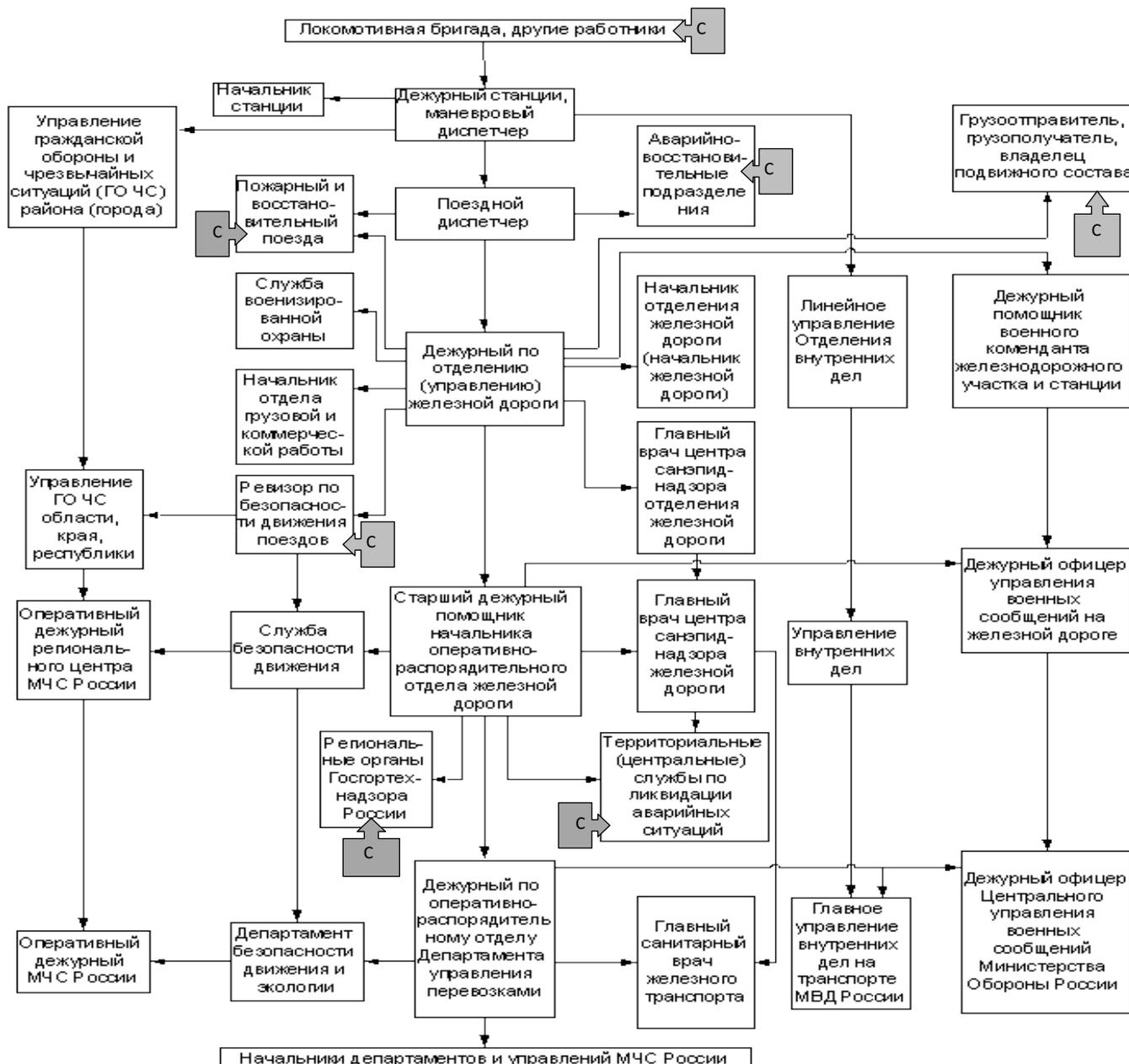


Рисунок 3 – Схема оснащения средствами экспресс-обнаружения АХОВ (скрининга) звеньев цепи оповещения о возникновении ЧС на объектах ЖДТ (оснащаемые звенья показаны выносными стрелками с пометкой «С»)

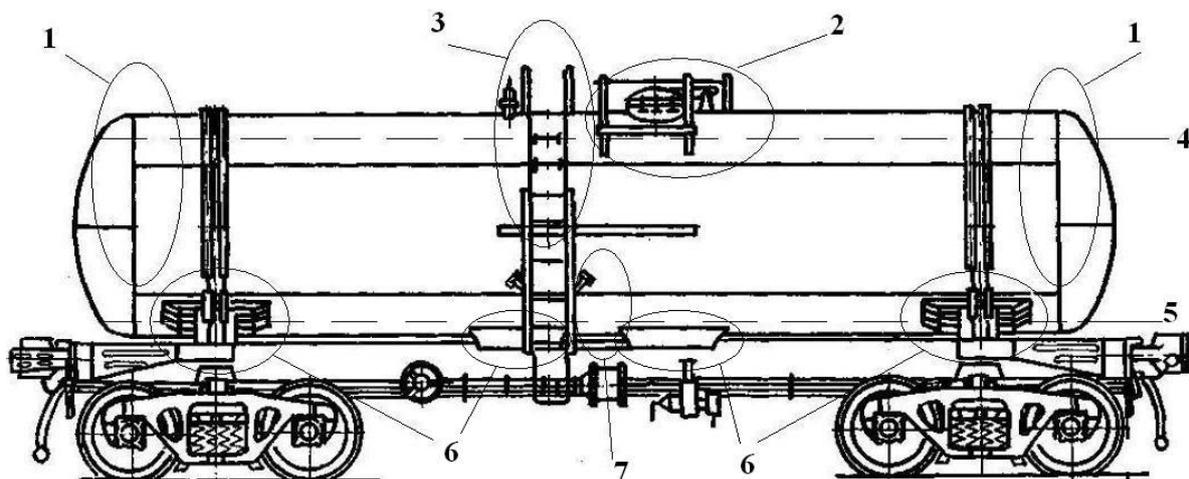


Рисунок 4 – Зоны потенциально возможных утечек на котле цистерны мод. 15-1548 (пояснения в тексте)

Специалисты в области химического анализа отмечают, что средства скрининга как предварительного химического экспресс-анализа длительное время не входили в число официально разрешенных, например, даже для контроля объектов окружающей среды. Однако в последние годы во многих странах они аттестуются и включаются в списки рекомендованных для широкого использования.

Использование такого средства экспресс-обнаружения АХОВ в качестве средства поддержки принятия решений о применении неотложных мер накладывает особо жесткие требования к правильности и воспроизводимости получаемых с его помощью результатов, при достаточной простоте использования персоналом без специальной подготовки. Предлагаемый автором алгоритм принятия решений с использованием средств скрининга опасных веществ в повседневной работе транспортных предприятий в виде блок-схемы представлен на рисунке 5.

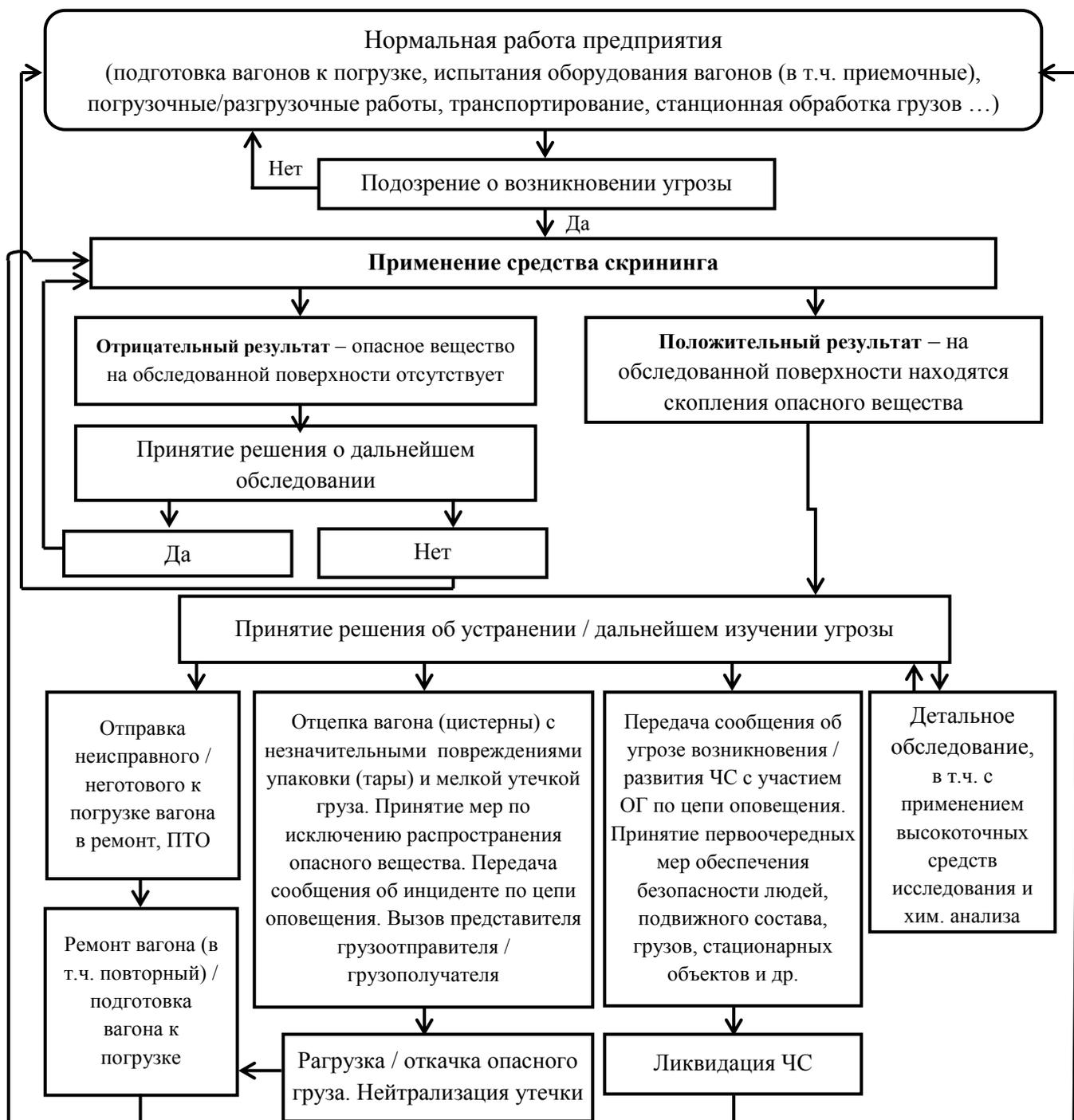


Рисунок 5 – Алгоритм принятия решений с использованием средства экспресс-обнаружения АХОВ (скрининга)

Во второй главе исследованы способы упаковки, хранения, транспортирования крупнотоннажных и применяемых в различных отраслях хозяйства веществ окислительного характера, по своим основным или смежным свойствам относящихся к 5 классу опасных грузов – «Окисляющие вещества и органические пероксиды» (по ГОСТ 19433): серная кислота, азотная кислота, азотнокислые окислители, пероксид водорода, хлор, бром, кислородсодержащие соединения хлора и хрома (VI). Установлено, что для перевозок рассматриваемых окисляющих веществ наряду с мелкими упаковками и цистернами с открытой наружной поверхностью котла применяют цистерны: с термоизоляцией котла, с паробогревателем кожухом, с козырьком теневой защиты. Наличие этих дополнительных элементов в некоторой мере затрудняет применение средств экспресс-обнаружения течи опасного вещества. Изучение способов диагностики железнодорожных цистерн показало, что применение средств скрининга наличия опасных веществ при визуальном контроле их технического состояния позволит в ряде случаев избежать использования сложных и дорогостоящих способов контроля технического состояния цистерн для опасных грузов.

На основе проведенного нами анализа особенностей транспортировки веществ окислительного характера, условий повседневной работы транспорта и проведения АСДНР в зоне действия ЧС обоснованы эксплуатационные и химико-аналитические требования к средству экспресс-обнаружения, кратко изложенные в таблице 1.

Таблица 1 – Основные требования к средству экспресс-обнаружения окисляющих веществ

№ п/п	Требование	Необходимое значение параметра
1	Необходимость непосредственного контакта оператора с обследуемой поверхностью	нет
2	Обнаружение твердых, жидких и газообразных окислителей	да
3	Контроль площади заражения	да
4	Возможность работы с вертикальными и наклонными поверхностями из различных материалов	да
5	Удобные антропометрические параметры	да
6	Герметичность и пылебрызгозащищенность конструкции	да
7	Применение нетоксичных веществ при изготовлении	да
8	Применение коррозионно-активных веществ при изготовлении	нет
9	Доступность компонентов, материалов и устройств на отечественном рынке	да
10	Возможность быстрой подготовки устройства к работе	да
11	Необходимость предварительного отбора и подготовки проб	нет
12	Возможность дальнейшего лабораторного исследования объекта	да
13	Сохранение свойств в присутствии загрязнений (топливо, масла, продукты коррозии)	да
14	Возможность обнаружения окислителей при их разбавлении атмосферными осадками, поверхностными водами	да
15	Возможность многократного использования одного устройства	да
16	Срок хранения при температуре от 5 до 25°C, лет, не менее	3
17	Диапазон рабочих температур, °C	минус 5... плюс 50
18	Время проявления индикационного эффекта, с, не более	60

В третьей главе изучены технические характеристики и методики работы имеющихся на рынке средств выявления окислителей в различных средах, таких как портативные ОВП-метры (измерители окислительно-восстановительного

потенциала), окислительно-восстановительные индикаторы, индикаторные бумаги, трубки. Это позволило нам сделать вывод об отсутствии готовых решений и невозможности использования современной экспресс-аналитической техники для скрининга на транспорте в связи с необходимостью проведения процедур ее подготовки, калибровки и др., что требует значительного времени, дополнительных материалов и специальных знаний от работников транспорта.

Исследованы возможности потенциально применимых для экспресс-обнаружения веществ окислительного характера окислительно-восстановительных индикаторов. Показано, что применение растворов индикаторов более рационально и просто с позиций удобства применения и контроля результата, однако также может иметь ряд существенных недостатков: сроки хранения не более 1-3 мес., необходимость дополнительных емкостей и средств или материалов, неустойчивость к действию загрязнений, токсичность. Анализ достоинств и недостатков различных индикаторов выявил преимущества и позволил остановить выбор на иод-крахмальном индикаторе, как нетоксичном и не требующем для работы множества процедур.

Принцип действия этого индикатора основан на протекании двух последовательных реакций:

1. Окисление ионов иода I^- в растворе в присутствии окислителя: $2I^- - 2e = I_2$.

2. Связывание молекул свободного иода I_2 в яркоокрашенный комплекс с крахмалом: $I_2 + \text{крахмал} = \text{иодокрахмал}$.

Окраска комплекса зависит от индивидуальных свойств крахмала и условий реакции и может меняться от синей или фиолетовой до красно-коричневой. С наибольшей скоростью индикаторная реакция протекает в сильноокислой среде, при этом срок хранения будет минимальным.

Из возможных способов нанесения индикатора на поверхность и экспресс-обнаружения окисляющих веществ, очевидно, наиболее удобным является аэрозольное распыление индикаторной рецептуры на анализируемую поверхность с последующим визуальным контролем индикационного эффекта. Этот способ позволит обеспечить быстрый контроль значительных площадей горизонтальных, наклонных, вертикальных и искривленных поверхностей. При этом необходимо обеспечить однородность факела распылителя и ряд других его характеристик.

На основе изучения характеристик и эксплуатационных свойств различных типов аэрозольных распылителей (таких как металлические аэрозольные баллончики на основе легкосжижающихся газов-пропеллентов, распылители с насосом-нагнетателем воздуха, распылители с вакуумным забором жидкости), автором выбрана конструкция аэрозольного устройства (АУ) с вакуумным забором жидкости, представленная на рисунке 6. Подобранное АУ наиболее полно соответствует сформулированным в главе 1 требованиям.

Объем флакона составляет 150 мл, опробование работы насоса-распылителя показало, что за одно нажатие происходит распыление $(1 \pm 0,05)$ мл жидкости. Такой расход позволяет обеспечить не менее 100 определений окислителей с помощью



Рисунок 6 – Конструкция выбранного аэрозольного устройства:
1 – насос-распылитель,
2 – флакон

одного устройства без перезарядки флакона. Размер флакона обеспечивает его удобное размещение в руке. Конструкция насоса-распылителя защищена колпачком от случайного срабатывания, герметична, обеспечивает защиту содержимого от попадания пыли и брызг, выполнена в компактной форме и позволяет удобно переносить устройство в карманах спецодежды, рюкзаках, укладочных сумках. Для изготовления элементов конструкции используются широко распространенные на российском рынке отечественные полиэтилен, полистирол, полиэтилентерефталат и нержавеющая сталь (для изготовления пружин).

В четвертой главе определена последовательность решения задачи подбора условий оптимальной и устойчивой работы иод-крахмального индикатора в разрабатываемом средстве экспресс-обнаружения. Нами рассмотрены методы решения этой задачи и предложены методики экспериментальных исследований:

- оценки влияния величин концентраций иодид-иона, иона водорода и окислителя на скорость превращения иодид-иона в свободный иод;
- оценки влияния температуры на скорость превращения иодид-иона I^- в свободный иод I_2 ;
- оценки устойчивости иодида калия KI при хранении при разных величинах рН (концентрациях ионов водорода H^+);
- подготовки крахмалов для повышения их растворимости и устойчивости при хранении;
- определения чувствительности крахмалов к содержанию иода (предел обнаружения);
- оценки изменения насыщенности иод-крахмальных комплексов и чувствительности к иоду при различных температурах;
- расширения температурного диапазона работы рецептуры.

Нами использованы принципы кинетических исследований, методы спектрофотометрии, ионометрии, титрования, методики ускоренного старения, специфические методы обработки крахмала. Обоснован выбор пероксида водорода H_2O_2 как модельного окислителя для исследований. Модельная реакция протекает по следующему уравнению: $2I^- + H_2O_2 + 2H^+ = I_2 + 2H_2O$.

Подготовка крахмалов базировалась на их термической обработке, при которой происходит перестройка молекул (декстринизация), приводящая к изменениям растворимости, цветности и химических свойств продукта. Теоретический расчет показал, что для моделирования срока хранения длительностью 3 года при $25^\circ C$ необходима выдержка рецептуры при температуре $65^\circ C$ в течение 10 недель.

Выбраны средства измерений, вспомогательное оборудование и необходимые реактивы. Автором предложены способы и проведена оценка метрологических характеристик приборов, не прошедших процедур поверки и аттестации на основе сравнительных испытаний с аттестованными и поверенными средствами измерений. Оценка показала хорошую сходимость измеряемых характеристик и позволила получить необходимые градуировочные зависимости.

В пятой главе на основе полученных нами экспериментальных данных определены частные порядки реакции окисления иодид-иона по каждому из реагентов (c – концентрации соответствующих компонентов) и получено кинетическое уравнение для скорости v этой реакции:

$$v = k \cdot c_{KI}^{1,0} \cdot c_{H_2O_2}^{0,91} \cdot c_{H^+}^{0,0079} \quad (1)$$

Описана зависимость константы скорости k от температуры в реакционной среде (частная форма уравнения Аррениуса), позволяющая получать ее значения при различных температурах T :

$$k_T = 6,5 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{7442}{T}}. \quad (2)$$

Определено, что используемый в паре с крахмалом иодид калия KI активно вступает в индикаторную реакцию с окислителями только в кислой среде, и эта активность сильно зависит от уровня кислотности (рисунок 7). В сильнокислой среде ($\text{pH} \rightarrow 0$) она максимальна и выявление окислителей наиболее экспрессно и эффективно, при этом, иодид в таких условиях при длительном хранении способен подвергаться процессам разложения (диспропорционирование) и фотохимическим превращениям (таблица 2). Исходя из этого, нами определен оптимальный уровень кислотности для стабильной работы разрабатываемой рецептуры – $\text{pH} (4,8 \pm 0,1)$, объясняющийся также наибольшей буферной емкостью используемой ацетатной буферной системы при значении $\text{pH} 4,76$, позволяющей наиболее эффективно компенсировать влияние на скорость индикаторной реакции возможного присутствия щелочей или кислот на обследуемых поверхностях.

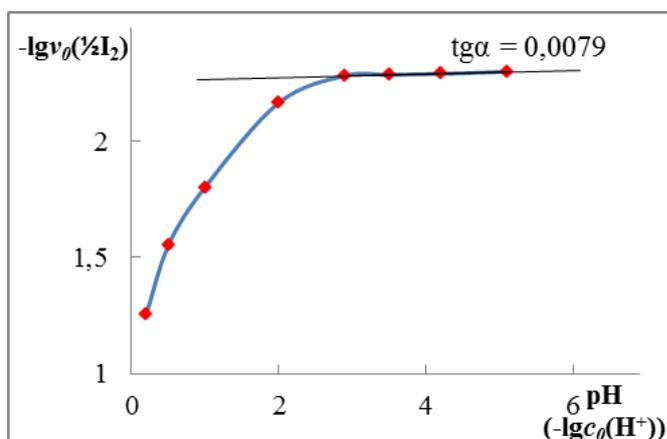


Рисунок 7 – Зависимость начальной скорости реакции по иоду от pH (начальной концентрации ионов H⁺)

Таблица 2 – Оценка устойчивости иодид-иона в растворе при ускоренном старении при $(65 \pm 1)^\circ\text{C}$

Выдержка	pH 1,0	pH 2,0	pH 3,5	pH 4,2	pH 5,1
1 день	заметное желтое окрашивание	бледное желтое окрашивание	нет окраски	нет окраски	нет окраски
1 неделя	яркое желтое окрашивание	заметное желтое окрашивание	бледное желтое окрашивание	нет окраски	нет окраски
3 недели	оранжевое окрашивание	заметное желтое окрашивание	бледное желтое окрашивание	нет окраски	нет окраски
6 недель	оранжевое окрашивание	яркое желтое окрашивание	бледное желтое окрашивание	нет окраски	нет окраски
10 недель	оранжевое окрашивание	яркое желтое окрашивание	заметное желтое окрашивание	нет окраски	нет окраски

Обобщение проведенных кинетических исследований позволило нам прогнозировать (моделировать) скорость реакции образования иода при окислении иодид-иона при различных условиях. Экспериментальная проверка полученных моделей, представленная на рисунке 8, для смесей, составленных по таблице 3, показала хорошую сходимость и адекватность модели реальному процессу.

Таблица 3 – Состав реакционных смесей и условия для проверки модели

Параметр	Смесь		
	1	2	3
Начальная концентрация KI в реакционной смеси $c_0(\text{KI})$, моль/л	0,0099	0,0099	0,0196
Начальная концентрация H_2O_2 в реакционной смеси $c_0(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2)$, моль/л	0,0099	0,00099	0,0098
Величина pH	4,8	4,8	4,8
Абсолютная температура T , К	295	295	309

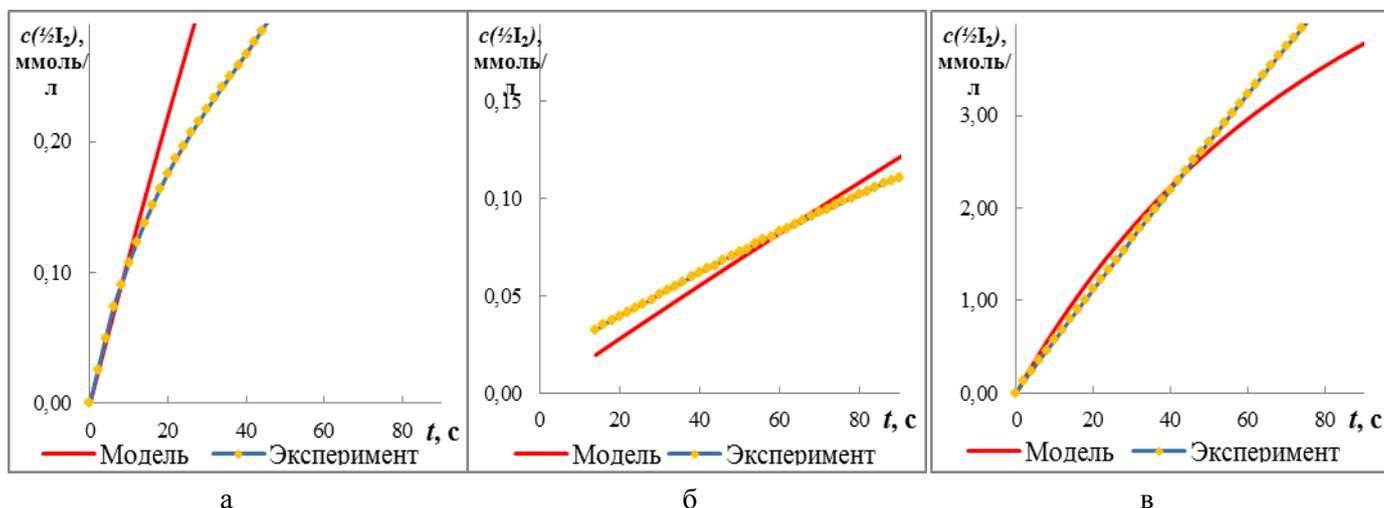


Рисунок 8 – Сопоставление экспериментальных данных с полученной моделью:
а – смесь 1; б – смесь 2; в – смесь 3

Опробованы способы повышения растворимости крахмалов путем их предварительной термической обработки при разных условиях: а) выдержка при 200°C в течение 5 часов (К200-5); б) выдержка при 200°C в течение 8 часов (К200-8); в) по методу Зулковского в глицерине (КЗГ). Характеристики полученных крахмалов сравнивались с исходным крахмалом (ГОСТ 10163-76), не подвергшимся предварительной обработке (КНО). Фотометрическое титрование (при длине волны света $\lambda = 405$ нм) растворов этих крахмалов раствором иода позволило выявить нелинейную закономерность изменения оптической плотности раствора A от концентрации иода в нем. На рисунке 9 представлен пример кривой титрования иодом раствора КЗГ 0,05 г/л. Формы кривых для других крахмалов при различных значениях их концентраций аналогичны.

На основе выявленных закономерностей автором предложена методика предварительной оценки индикаторных свойств крахмалов перед их использованием в химико-аналитических целях.

В работе введены показатели сравнения крахмалов: эффективный максимум окраски - A_{\max} , максимальная эффективная концентрация иода - $c_{\max}(\frac{1}{2}I_2)$, предел обнаружения иода «по глазу» - $c_{\text{гл}}(\frac{1}{2}I_2)$, предел обнаружения иода по ДОП - $c_{\text{ДОП}}(\frac{1}{2}I_2)$.

A_{\max} – условная величина оптической плотности раствора, соответствующая переходу кривой титрования (рисунок 9) от интенсивного роста A к монотонному ее возрастанию, определяется как точка пересечения прямых 1 и 2, аппроксимирующих соответствующие участки кривой).

$c_{\max}(\frac{1}{2}I_2)$ – величина концентрации иода, соответствующая точке A_{\max} .

$c_{\text{гл}}(\frac{1}{2}I_2)$ – условный предел обнаружения иода раствором крахмала, детектируемый человеческим глазом – точка на кривой при $A = 0,1$.

$c_{\text{ДОП}}(\frac{1}{2}I_2)$ – предел обнаружения иода раствором крахмала, детектируемый прибором, измеряющим оптическую плотность – точка пересечения аппроксимирующей прямой 1 с осью концентраций.

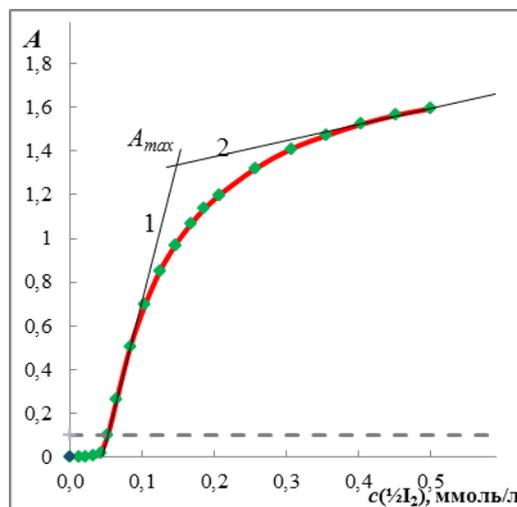


Рисунок 9 – Кривая титрования иодом раствора КЗГ 0,05 г/л

Значения A_{\max} и $c_{\max}(1/2I_2)$ используются для оценки насыщенности и контрастности индикационной окраски иод-крахмального комплекса, а $c_{\text{гл}}(1/2I_2)$ и $c_{\text{доп}}(1/2I_2)$ в качестве критерия оценки чувствительности крахмала к концентрации иода. Экспериментально установлено, что $c_{\max}(1/2I_2)$, $c_{\text{доп}}(1/2I_2)$ зависят от типа крахмала, температуры в реакционной среде и в определенном интервале не зависят от концентрации крахмала в растворе. Это позволило провести объективную оценку индикационных свойств крахмалов.

По результатам оценки растворимости и устойчивости растворов крахмалов этих типов к осаждению из раствора при хранении для детальных исследований взяты: крахмал КНО (как показавший наилучшие значения A_{\max} , $c_{\max}(1/2I_2)$, $c_{\text{гл}}(1/2I_2)$, $c_{\text{доп}}(1/2I_2)$ при низкой устойчивости к осаждению) и крахмал КЗГ (как показавший наилучшую растворимость и устойчивость при несколько худших значениях аналитических показателей). Крахмалы К200-5 и К200-8 при несколько лучшей растворимости и устойчивости к осаждению чем КНО показали неудовлетворительные значения A_{\max} , $c_{\max}(1/2I_2)$, $c_{\text{гл}}(1/2I_2)$ и $c_{\text{доп}}(1/2I_2)$.

Обобщение результатов всех экспериментальных оценок крахмалов показало, что неоднородность строения крахмалов различного происхождения и отличия в способах их получения и обработки приводят к отличиям в химических свойствах, влияющим на аналитические характеристики. Кроме того, влияние на значимые характеристики оказывает и склонность растворов крахмала к коагуляции.

Для использования в составе индикаторной рецептуры нами выбран способ предварительной обработки по методу Зулковского, позволяющий получать крахмал (тип КЗГ) с хорошей растворимостью при обычных условиях, высокой устойчивостью к осаждению (коагуляции), хорошими аналитическими свойствами, стабильными при хранении раствора. Крахмал КНО после опытного хранения показал ухудшение своих аналитических показателей.

В шестой главе автором обоснован оптимальный состав индикаторной рецептуры, удовлетворяющий требованиям к средству экспресс-обнаружения веществ окислительного характера для обеспечения безопасности на объектах ЖДТ.

Используя значения максимальной эффективной концентрации иода для подобранного крахмала КЗГ при 5°C , округленной до $c_{\max}(1/2I_2) = 0,1$ ммоль/л, и принятой эталонной концентрации окислителя $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,1$ моль/л, проведен расчет для температуры минус 5°C . Для получения такой концентрации за 60 с, средняя скорость, определяемая по уравнению (1), должна составлять $v_1 = 1,7 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с).

Константа скорости реакции при заданной температуре по уравнению (2) примет значение $k_{268} = 0,0057$.

$$\text{После преобразования уравнения (1) к виду } c_{KI} = \frac{v}{k \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2}^{0,91} \cdot c_{\text{H}^+}^{0,0079}} \quad (3)$$

рассчитана необходимая концентрация KI $c_{KI}^I = 1,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$.

Для максимальной эффективной концентрации иода при плюс 50°C , округленной до $c_{\max}(1/2I_2) = 0,6$ ммоль/л, необходимая скорость составляет $v_2 = 10^{-5}$ моль/(л·с), константа скорости $k_{323} = 0,64$.

Тогда необходимая концентрация KI составляет $c_{KI}^{II} = 7,4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$.

Поскольку первое значение необходимой концентрации KI значительно превышает второе, то концентрация c_{KI}^I принята за опорную, и рассчитана

необходимая минимальная концентрация KI в рецептуре с учетом возможного ее разбавления при попадании на обследуемую поверхность не более чем в 15 раз:

$$c_{\min}(\text{KI}) = c_{\text{KI}}^I \cdot 15 = 0,021 \frac{\text{моль}}{\text{л}}. \quad (4)$$

Тогда массовая концентрация KI, использование которой более удобно для приготовления рецептуры, составит: $X(\text{KI}) = 3,5 \text{ г/л}$

Концентрация крахмала выбрана по следующему принципу. В ходе исследований в главе 4, аликвоты рабочего раствора крахмала объемом 1 мл с концентрацией 5 г/л разбавлялись до 100 мл, что соответствует $X(\text{КЗГ}) = 0,05 \text{ г/л}$. При таком значении наблюдалось падение величин эффективных максимумов окраски A_{\max} при нагревании от 20°C до 50°C почти в 2 раза, одновременно визуально отмечалось ослабление насыщенности получаемой окраски и изменение цвета с ярко-синего до фиолетово-красного. Для усиления индикационного окрашивания на верхней границе диапазона рабочих температур в 2 раза, решено увеличить концентрацию крахмала также в 2 раза (изменение A_{\max} прямо пропорционально изменению концентрации крахмала). С учетом возможного разбавления в 15 раз при работе с поверхностями, зараженными жидкими окислителями или их растворами, в конечной рецептуре должна создаваться концентрация крахмала в 30 раз большая, чем при испытаниях: $X(\text{КЗГ}) = 1,5 \text{ г/л}$.

Поддержание кислотности рецептуры на уровне pH ($4,8 \pm 0,1$) обеспечивается созданием в ней ацетатной буферной системы, состоящей из уксусной кислоты $X(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3,0 \text{ г/л}$ и ацетата натрия $X(\text{CH}_3\text{COONa}) = 4,1 \text{ г/л}$.

Обеспечения работоспособности на нижней границе рабочих температур (минус 5°C) решено добиться введением в состав рецептуры нетоксичного и не способствующего коррозии глицерина в количестве 20%_{масс} (принято по справочным данным). Проверка расчетом проведена по криоскопической формуле (второй закон Рауля). Теоретически рассчитанное значение температуры кристаллизации рецептуры при массовой доле глицерина $\omega(\text{глиц.}) = 20\%$, с учетом содержания других компонентов, составило минус 5,3°C. Экспериментальная проверка температуры кристаллизации рецептуры показала значение минус ($6 \pm 0,5$)°C со склонностью к переохлаждению, что полностью удовлетворяет установленным требованиям.

Разработана методика приготовления рецептуры с таким составом, помещаемой в аэрозольное устройство подобранной конструкции (рисунок б).

Автором разработана методика экспресс-обнаружения веществ окислительного характера на поверхностях объектов транспорта с помощью предложенного средства, представляющего собой аэрозольное устройство вместимостью 150 мл, заполненное индикаторной рецептурой на основе иод-крахмального индикатора. В общем случае обнаружение веществ окислительного характера проводят следующим образом:

1. Снимают защитный колпачок с кнопки насоса-распылителя.
2. Однократным нажатием кнопки насоса-распылителя заполняют рецептурой корпус насоса (если устройство не использовалось длительное время).
3. Размещают аэрозольное устройство в руке на расстоянии 10-20 см от обследуемой поверхности и, направляя форсунку распылителя к поверхности, распыляют одну порцию рецептуры однократным нажатием кнопки.

4. Не позднее чем через 60 с наблюдают изменение окраски на обработанной поверхности. Появление на всей обработанной поверхности или ее части индикационного эффекта в виде окрашивания от ярко-синего до фиолетово-красного цвета свидетельствует о наличии на ней вещества окислительного характера (цвет индикационного эффекта зависит от температуры поверхности).

Для проверки соответствия аэрозольного устройства для экспресс-обнаружения веществ окислительного характера на поверхностях транспортных объектов сформулированным в главе 1 требованиям проведен цикл испытаний работоспособности устройства: а) времени обнаружения при пониженных и повышенных температурах; б) возможности и времени обнаружения на поверхностях различных типов; в) возможности обнаружения различных окислителей в разных агрегатных состояниях; г) сохранения аналитических свойств после опытного хранения в снаряженном состоянии. Их основные результаты, представленные в таблицах 4 и 5, свидетельствуют о соответствии аналитических характеристик основным требованиям.

Таблица 4 – Проверка соответствия предела и времени обнаружения после ускоренного старения

Толщина слоя раствора окислителя, мм	Концентрация окислителя в растворе	Температура испытаний, °С	Время появления индикационного эффекта, с	Окраска индикационного эффекта
0,1	0,1 моль/л; 3,4 г/л	минус 5	50-60	сине-фиолетовая
		20	30-40	фиолетовая
		50	35-45	фиолетово-красная

Проверка возможности обнаружения с помощью средства всех остальных окислителей, перечисленных в главе 1, показала, что контрастный индикационный эффект проявляется в течение не более чем 20 с для жидких окислителей (и водного раствора хлора) и не более чем 40 с для сухих веществ окислительного характера.

Таблица 5 – Оценка контрастности индикационного эффекта на поверхностях различных типов при (20±2)°С

Тип поверхности	Время появления контрастного индикационного эффекта, с
Нержавеющая сталь	15
Алюминий	10
Кафель с голубой глазурью	25
Сталь, окрашенная ХВ-528 (защитного цвета)	15
Сталь, окрашенная в ярко-зеленый цвет	20
Сталь, загрязненная продуктами коррозии и смазками	35
Неокрашенный плотный полиэтилен	менее 10

На рисунке 10 представлено изображение разработанного устройства. Примеры индикационных эффектов на различных поверхностях представлены на рисунке 11. Правая часть каждой поверхности загрязнена раствором окислителя, после чего вся поверхность обработана по предложенной выше методике экспресс-обнаружения.

Для поиска мест утечек или сквозных повреждений поверхности транспортных емкостей с окисляющими веществами, выявления площади заражения ими поверхности объекта в случае разлива или фактов некачественной очистки емкости из-под окислителя, многократным нажатием кнопки распылителя равномерно наносят рецептуру на всю подозрительную поверхность с расстояния 10-20 см. При

наличии на обработанной площади скоплений веществ окислительного характера, в течение не более чем 60 с в местах этих скоплений проявляется индикационный эффект в виде отдельных пятен или сплошного окрашивания от синего до фиолетово-красного цвета. Отдельные пятна указывают на места скопления или утечки вещества, сплошное окрашивание свидетельствует о сплошном покрытии поверхности окисляющим веществом. В обоих случаях положительный результат обнаружения окислителя должен рассматриваться как основа для принятия решений о реализации повышенных мер безопасности при контакте с опасной поверхностью и возможности продолжения работы транспортного объекта в нормальном режиме (рисунок 5).



Рисунок 10 – Общий вид разработанного средства экспресс-обнаружения

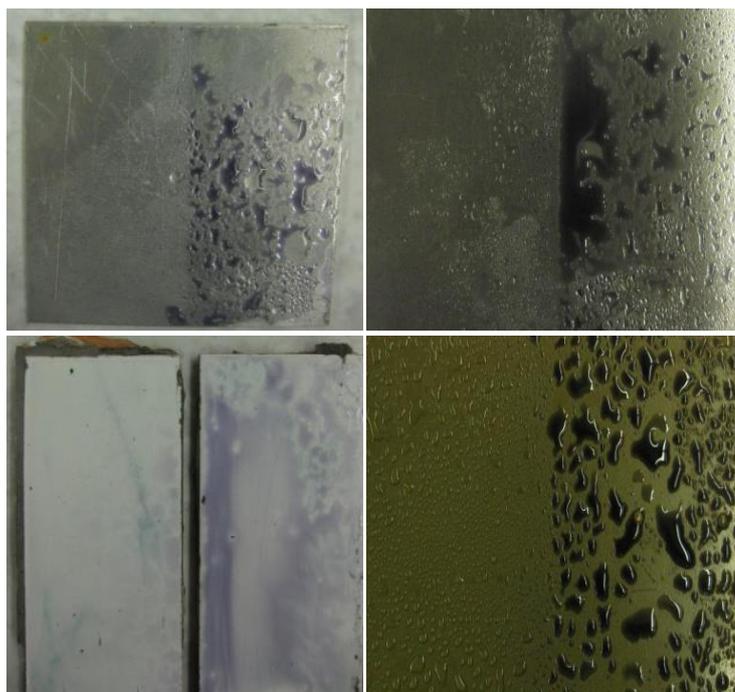


Рисунок 11 – Примеры индикационных эффектов на различных поверхностях

Опытный образец разработанного устройства опробован на базе ракетного топлива и подтвердил свою эффективность при контроле герметичности сливноналивного оборудования, вентилях, предохранительных клапанов, сварных швов на цистернах для азотной кислоты, а также при определении полноты очистки цистерны после выгрузки этого продукта.

Проведенная нами оценка возможностей реализации разработанного средства в других областях показала его эффективность в обнаружении дезинфицирующих рецептур окисляющего действия (на основе соединений, содержащих активный хлор, пероксид водорода), а также потенциальную возможность обнаружения следов смесевых взрывчатых материалов, содержащих окислитель, при обеспечении террористической безопасности транспортного комплекса. Исследования по обнаружению дезрецептур позволили предложить способ и разработать методику оценки полноты дезинфекции на основе выявления остаточных количеств дезинфицирующих веществ через определенное время после ее проведения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что используемые на предприятиях ЖДТ способы и средства предупреждения инцидентов, аварийных ситуаций, поражения людей не позволяют своевременно и оперативно выявлять факты проливов, просыпаний и утечек опасных веществ, повреждений тары, негерметичности запорной арматуры железнодорожных цистерн и других емкостей для перевозки опасных грузов. Показано, что повышения уровня безопасности работы в этих ситуациях можно достичь путем оснащения работников, задействованных в работе с ОГ, средствами экспресс-обнаружения (скрининга) опасных веществ.

2. Для разработки эффективного средства обеспечения безопасности при перевозке опасных грузов 5 класса были сформулированы и обоснованы эксплуатационные и аналитические требования, предъявляемые к средству экспресс-обнаружения веществ окислительного характера на поверхностях различных объектов транспорта для работы с ОГ. Для этого в работе исследованы свойства окисляющих веществ, способы их упаковки, хранения, транспортирования, особенности конструкций железнодорожных цистерн для отдельных веществ окислительного характера, способы диагностики их состояния. Показаны характерные места сквозных повреждений котлов железнодорожных цистерн и недостатки использования средства скрининга при обследовании цистерн с дополнительными элементами (kozyрьками, элементами обогрева котла и др.). Предложен алгоритм принятия решений о необходимости реализации повышенных мер безопасности при проведении работ с опасными грузами, основанный на применении средств скрининга.

3. Подобрана наиболее адекватная условиям и перспективная для цели данной работы индикаторная система на основе образования иод-крахмального комплекса в присутствии окисляющих веществ. Показаны недостатки и обоснована необходимость детального исследования особенностей ее действия для создания оптимальных условий работы этой системы. Подобраны методы и предложены методики экспериментальных исследований особенностей работы иод-крахмальной системы под действием окисляющих веществ. Для нанесения индикатора на обследуемую поверхность выбран способ аэрозольного распыления его раствора. Обоснован выбор оптимальной конструкции аэрозольного устройства для реализации данного способа.

4. На экспериментальной основе сформирована кинетическая модель реакции окисления иодид-иона до свободного иода. Частные порядки реакции по основным компонентам составили $n(\text{KI}) = 1,0$, $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,91$. Установлено, что порядок реакции по иону водорода H^+ (влияние кислотности среды) сильно зависит от его концентрации, но при оптимальном уровне кислотности (рН от 3,5), обеспечивающем достаточный срок хранения рецептуры, он постоянен и составляет $n(\text{H}^+) = 0,0079$. Энергия активации реакции составляет $E_A = 62$ кДж/моль. Полученная модель дала возможность прогнозирования времени проявления

индикационного эффекта в зависимости от внешних условий работы индикаторной системы.

Выявлены закономерности изменения индикаторных свойств различных крахмалов, использованные при решении задачи выбора оптимального способа обработки крахмала, применяемого в составе индикаторной системы, для достижения им хорошей растворимости, длительного срока хранения в форме раствора при гарантированном сохранении чувствительности к содержанию иода в индикаторной системе в широком температурном диапазоне.

5. На основе полученной кинетической модели и предложенного способа обработки крахмала проведен расчет оптимального состава индикаторной рецептуры на основе иод-крахмального индикатора, помещаемой в аэрозольное устройство. Для соответствия сформулированным требованиям к средству скрининга, в 1 л индикаторной рецептуры на водной основе должно содержаться не менее 3,5 г иодида калия и 1,5 г подготовленного крахмала, 3 г уксусной кислоты и 4,1 г ацетата натрия, 210 г глицерина. Предложена методика приготовления рецептуры с таким составом. Разработана методика экспресс-обнаружения веществ окислительного характера на поверхностях транспортных объектов с помощью разработанного средства в виде аэрозольного устройства вместимостью 150 мл, заполненного представленной индикаторной рецептурой.

6. Экспериментально подтверждена работоспособность разработанного средства при экспресс-обнаружении веществ окислительного характера для повышения уровня безопасности при перевозке ОГ, предотвращения или ликвидации последствий ЧС, вызванных их утечками. Показана перспективность использования разработанного средства в других областях, в частности, для контроля полноты проведения дезинфекционных процедур на объектах ЖДТ.

Публикации по теме диссертации

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Фадеев, М.В. Экспресс-поиск взрывчатых веществ / В.А. Пашинин, М.Т. Мчедлидзе, М.В. Фадеев // Мир транспорта. – 2009. – Т.27. - №3. - С. 130-133.

2. Фадеев, М.В. Аналитическая система оперативного выявления опасных веществ на объектах железнодорожного транспорта / В.А. Пашинин, А.А. Сёмин, М.В. Фадеев // Наука и техника транспорта. – 2011. - №1. – С. 8-11.

3. Фадеев, М.В. Особенности оборота окисляющих веществ / В.А. Пашинин, М.В. Фадеев // Мир транспорта. – 2011. – Т.37. - №4. – С. 128-133.

4. Экспресс-контроль полноты дезинфекции поверхностей объектов железнодорожного транспорта / М.В. Фадеев [и др.] // Биржа интеллектуальной собственности. – 2012. - №7. – С. 57-59.

Публикации в других изданиях:

1. Фадеев, М.В. Экспресс-обнаружение вредных веществ на железнодорожном транспорте с помощью аэрозольных устройств // TRANS-MECH-ART-CHEM: Тр. V междунар. науч.-прак. конф. – М.: МИИТ, 2008. - С. 230-231.
2. Фадеев, М.В. Аэрозольное устройство для экспресс-обнаружения веществ окислительного характера на поверхностях объектов // Тр. науч.-прак. конф. «Наука МИИТа – транспорту». – М.: МИИТ, 2009. - С. IV-18 – IV-19.
3. (на укр. языке) Фадеев, М.В. О функциональных задачах аэрозольных устройств в проблеме предупреждения и расследования аварийных ситуаций с опасными веществами / М.В. Фадеев, В.А. Пашинин // Безопасность жизни и деятельности человека – образование, наука, практика: Мат. Девятой междунар. науч.-метод. конф. – Львов: ЛНУ, 2010. - С.226-227.
4. Фадеев, М.В. Средства поиска и выявления взрывчатых веществ и окислителей / В.А. Пашинин, П.Н. Косырев, М.В. Фадеев, // Проблемы защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций: Мат. XV междунар. науч.-прак. конф.. – М.: МЧС России, ФГУ ВНИИ ГОЧС, 2010. - С. 410-411.
5. Фадеев, М.В. Скрининг – способ предупреждения химических аварий / М.В. Фадеев, В.А. Пашинин // Тр. науч.-прак. конф. «Безопасность движения поездов». - М.: МИИТ, 2010. - С. VII-19.
6. (на укр. языке) Фадеев, М.В. Аэрозольные экспресс-тесты как средства скрининга при обороте окисляющих веществ // Безопасность жизни и деятельности человека – образование, наука, практика: Сб. науч. работ X междунар.науч.-метод. конф. в 2 т. – Киев, 2011. - С. 658-662.
7. Фадеев, М.В. Система средств оперативного обнаружения опасных веществ на объектах железнодорожного транспорта / В.А. Пашинин, А.А. Семин, М.В. Фадеев // Научно-педагогические проблемы транспортных учебных заведений: Мат. междунар. науч.-прак. конф.. – М.: МИИТ, 2012. – С. 181-186.
8. Фадеев, М.В. Экспресс-контроль полноты дезинфекции поверхностей объектов железнодорожного транспорта / М.В. Фадеев, В.А. Пашинин, М.Н. Левчук // Тр. Девятой междунар. науч.-прак. конф. TRANS-MECH-ART-CHEM. – Днепропетровск, 2012. - С. 25-26.
9. Пат. 2436082 Российская Федерация, МПК G01N 31/22 Способ и состав индикаторной рецептуры для экспресс-обнаружения дезинфектантов с действующим веществом окислительного характера на поверхностях объектов и выявления полноты дезинфекции / Е.Н Храмов, В.В. Зоря, В.А. Пашинин, М.В. Фадеев, А.А. Семин, М.Н. Левчук; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт биологического приборостроения» Федерального медико-биологического агентства; опубл. 27.05.2011, Бюл. №15.

ФАДЕЕВ Максим Владимирович

РАЗРАБОТКА СРЕДСТВА ЭКСПРЕСС-ОБНАРУЖЕНИЯ ВЕЩЕСТВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ХАРАКТЕРА НА ПОВЕРХНОСТЯХ ОБЪЕКТОВ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА

Специальность 05.26.02 – Безопасность в чрезвычайных ситуациях (на транспорте)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать _____ 2013 г. Заказ № _____. Формат 60x90/16. Тираж 80 экз. Усл.-печ. л. –
127994, г. Москва, ул Образцова, д 9, стр. 9, УПЦ ГИ МИИТ