

Экоаналитическая химия

Лекция 3

Аналитическая химия воздуха

- Основные компоненты воздушной среды
- Приоритетные загрязнители
- Специфика воздуха как объекта анализа
- Отбор проб
- Методы определения отдельных загрязнителей

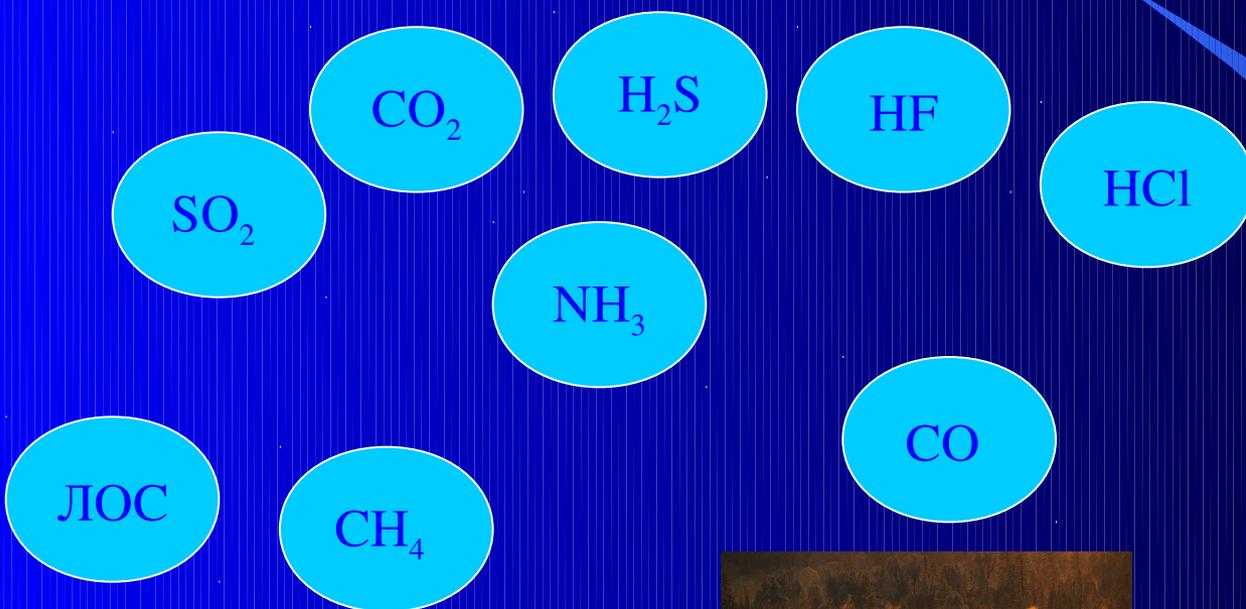


Что такое «ЧИСТЫЙ ВОЗДУХ»?

| Компонент | Объемная доля, % | Массовая концентрация, мг/м ³ |
|-------------------|---------------------|--|
| Азот | 78.1 | $9.76 \cdot 10^5$ |
| Кислород | 20.9 | $2.98 \cdot 10^5$ |
| Аргон | 0.93 | $1.66 \cdot 10^4$ |
| CO ₂ | 0.03 | $5.89 \cdot 10^2$ |
| Др. инертные газы | $10^{-3} - 10^{-6}$ | 20 – 0,5 |
| N ₂ O | $5 \cdot 10^{-5}$ | 0.98 |
| Водород | $5 \cdot 10^{-5}$ | 0.045 |
| Озон | $2 \cdot 10^{-6}$ | 0.042 |



Загрязнители природного и биогенного происхождения



Природные превращения загрязнителей биогенного происхождения

Ассимиляция и рециклизация – превращение в безвредные продукты



Загрязнители антропогенного происхождения и ксенобиотики

- NO_x , CO_2 , SO_2 , NH_3 , H_2S , Cl_2 , Br_2 , HNaI , AsH_3 , PH_3 ;
- Кислоты, эфиры, альдегиды, спирты, кетоны, амины;
- ArU , нитросоединения;
- ПАУ, хлорорганические вещества;
- Пестициды

Стойкие органические загрязнители (СОЗ) – Persistent Organic Pollutants (POPs)- «грязная дюжина»

- полихлорированные бифенилы (ПХБ)
- полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД)
- полихлорированные дибензофураны (ПХДФ)
- алдрин
- диэлдрин
- дихлор дифенил трихлорэтан (ДДТ)
- эндрин
- хлордан
- гексахлорбензол (ГХБ)
- мирекс
- токсафен
- гептахлор

- 1) биоконцентрирование;
- 2) глобальная распространённость за счет способности переноситься на большие расстояния;
- 3) чрезвычайная стойкость к физическим, химическим и биологическим изменениям
- 4) токсичность крайне малых доз.

Химические превращения загрязнителей

- $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ – твердый аэрозоль

Непосредственные
загрязнители



Углеводороды

Вторичное загрязнение



Наиболее часто контролируемые загрязнители воздуха:

1970 г., Акт о чистом воздухе, Конгресс США :

- взвешенные частицы;
- диоксид серы SO_2 ;
- озон;
- угарный газ CO ;
- оксиды азот NO , NO_2 , N_2O_4 .

Для большинства регионов – еще и бенз(а)пирен, формальдегид, свинец

Классы опасности антропогенных загрязнителей воздуха

1. Чрезвычайно опасные

Озон
0.16 мг/м³

Бенз(а)пирен
0.1 мкг/100м³

2. Высокоопасные

NO₂
0.085 мг/м³

Фенолы
0.01 мг/м³

3. Умеренно опасные

NO
0.4 мг/м³

CH₃OH
1 мг/м³

C₂H₅OH
1 мг/м³

4. Мало опасные

CO₂
мг/м³

C_nH_{2n+2}

Суммарное действие загрязнителей

- NH_3 и H_2S ;
- NH_3 , H_2S и формальдегид;
- PbO и SO_2 ;
- Циклогексан и бензол.

Нормирование загрязнителей
суммарного действия:

$$\frac{C_i}{\text{ПДК}_i} < 1$$

Агрегатное состояние загрязнителей воздуха

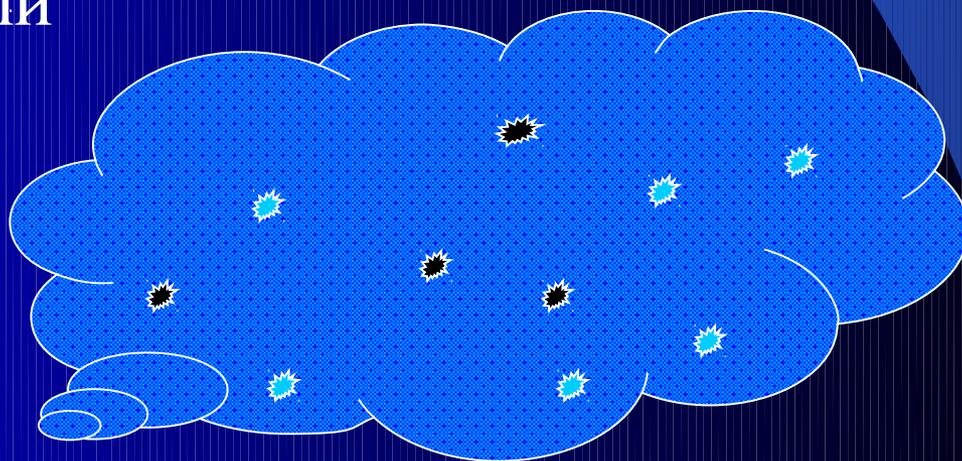
- Газообразные вещества (NH_3 , озон);
- Пары (АрУ, СІ-АрУ, спирты)
- Жидкие аэрозоли;
- Твердые аэрозоли

Мельчайшие

частицы $< 2 \cdot 10^{-5}$ см;

Большие $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ см

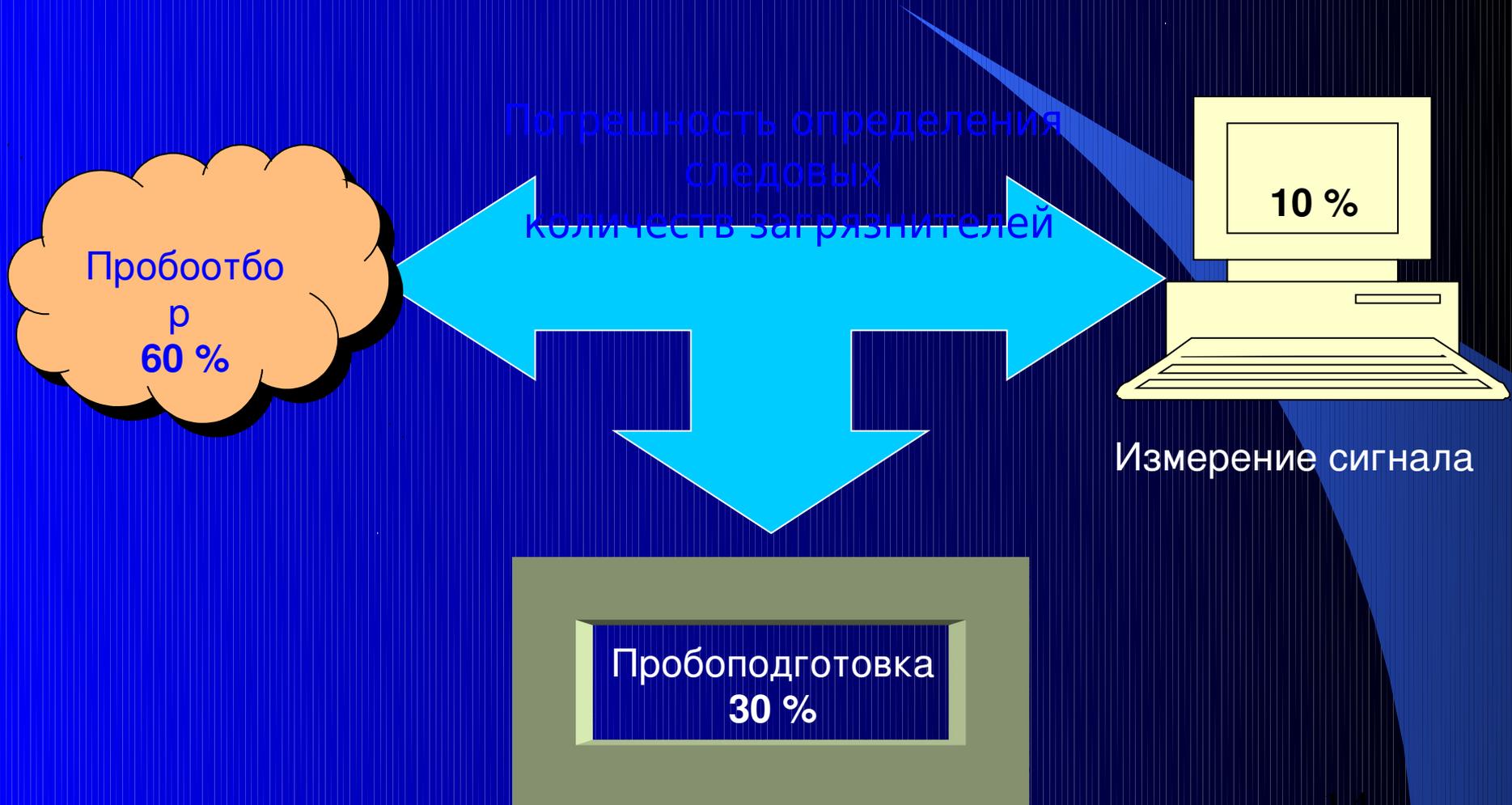
Гигантские $> 1 \cdot 10^{-4}$ см



На концентрацию загрязнителей в воздухе влияют:

- Метеорологические условия – температура, давление, влажность; ветер;
- Топографические факторы – рельеф местности, расстояние от источника загрязнения
- Воздушные массы быстро перемещаются и смешиваются.

Следовые количества СОЗ и др.



Способ улавливания и агрегатное состояние загрязнителей воздуха

Летучесть L_t – максимальная при данной t концентрация паров, мг/л.

Относительная летучесть $\frac{L_{20^\circ\text{C}}}{\text{ПДК}}$

- если > 50 , для анализа берут газовую фазу (пары);
- если < 0.1 , для анализа берут аэрозоль.

ПХДД,
ПХДБ :
и пар,
и
аэрозоль

$$L = \frac{16 \times P_{\text{нас}} \times M}{273 + t}; \quad P_{\text{нас}} = 2.763 - 0.019t_{\text{кип}} + 0.024t$$

Отбор проб воздуха без концентрирования

В контейнеры:

- шприц;
- пипетка;
- пластиковый мешок;
- резиновая камера.

Если в 100 мл воздуха
содержится 20-100 мкг бензина

Источники
погрешностей:
1) Нарушение
герметичности;
2) Сорбция на стенках
контейнера

На 1 кв.см стекла
адсорбируется
8-18 мкг
бензина

Отбор проб воздуха с концентрированием

Воздух прокачивают через:

- Жидкие поглотители;
- Твердые сорбенты;
- Фильтры;
- Криогенные ловушки
 - лед – вода (0°C);
 - лед – хлорид натрия (-16°C);
 - твердая углекислота – ацетон (-80°C);
 - жидкий азот (-185°C).

Источники погрешностей:
1) Неточное измерение объема;
2) Неправильный учет агрегатного состояния;
3) Проскок загрязнителя

Отбор проб воздуха



Сколько? Как быстро? Как долго?

Необходимый
объем воздуха, м³:

$$V = \frac{m_{\text{min}} v_{\text{раствора}}}{v_{\text{аликвоты}} \text{ПДК} K}$$

- m_{min} — нижняя граница определяемого загрязнения, мг;
- $v_{\text{раствора}}$ — объем поглотительного раствора или раствора после извлечения;
- $v_{\text{аликвоты}}$ — объем аликвоты, взятой для анализа;
- K — коэффициент кратности ПДК (1/2, 1/3 и т.п.)

Скорость аспирации от 0.1 до 400 л/мин.

Длительность 30 мин (атм.) или 15 мин (воздух рабочей зоны, выбросы)

Извлечение загрязнителя из ловушки

- Жидкие поглотители – почти нет проблем;
- Твердые сорбенты – экстракция (CS_2 , CCl_4 , хлорбензол, ацетон, метанол, этанол); термодесорбция;
- Фильтры (аэрозоли) – экстракция, растворение фильтра;
- Криогенные ловушки – вынуть ловушку из криостата

● Методики EPA TO-14 и TO-15: воздух пропускается через петлю, заполненную стеклянными шариками и охлаждаемую парами жидкого азота. Затем петля быстро нагревается и производится сброс аналитов в колонку.

Мониторинг городского воздуха

Стандартный индекс (СИ) по i -тому загрязнителю:

$$СИ_i = \frac{C_{i, \max}}{ПДК_i}$$



Индекс загрязнения атмосферы (ИЗА):

k – коэффициент пересчета на SO_2 :
0.85 (4 класс); 1.0 (3 класс);
1.3 (2 класс); 1.5 (1 класс)

$$ИЗА = \sum_{i=1}^N \frac{C_i^k}{ПДК_i}$$

"Мосэкомониторинг" и ЭКО-информ (<http://www.ecoinform.ru/>)

-Для информирования населения об уровне загрязнения воздуха в реальном времени, с декабря 2002г ежедневная экологическая информация транслируется на электронных рекламных табло в центре города: на Пушкинской, Театральной и Кудринской площадях, на Новом Арбате и на Москворецкой набережной.

Небольшой видеоролик состоит из 3-х кадров и содержит информацию об уровне загрязнении воздуха в центре города, на основных автомагистралях и прогноз экологической обстановки на следующий день. Видеоролик появляется на световых табло с частотой от 3 до 12 раз в час.

Методы определения отдельных загрязнителей воздуха

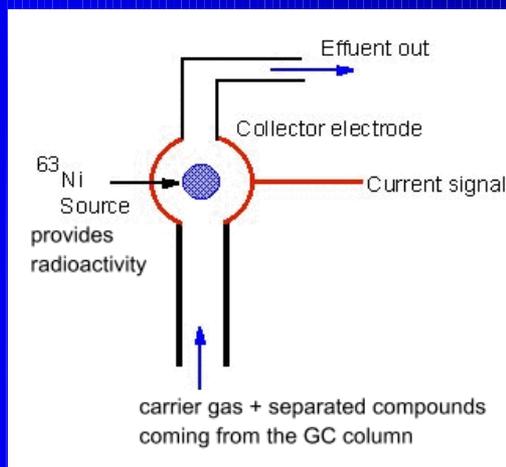
В мировой практике экоанализа:

- 75-80% анализов – ГЖХ;
- 20-25% анализов – ГЖХ;;
- 1-5% анализов – ВЭЖХ.

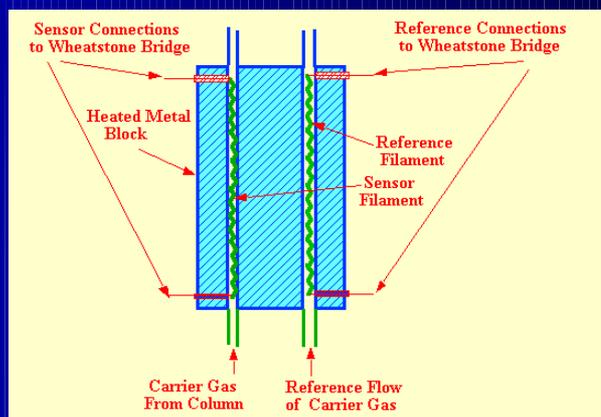
Методы определения отдельных загрязнителей воздуха

- Аммиак, формальдегид – спектрофотометрия;
- Соединения металлов - атомно-абсорбционная спектрометрия;
- Групповое и компонентное определение ЛОС – ГТХ, ГЖХ;
- Неорганические газы – ГТХ, тефлоновые колонки, полимерные НФ;
- ПАУ- ГХ-МС, ВЭЖХ с ФлДетектором;
- Хлорбензолы и хлоралканы – ГХ с ФИД или ДЭЗ;
- Хлорорганические пестициды – ГХ с ТИД и ДЭЗ;
- ПХДД, ПХДФ, ПХБ – комбинация методов ГХ+МС, ВЭЖХ-ИК-ФС.

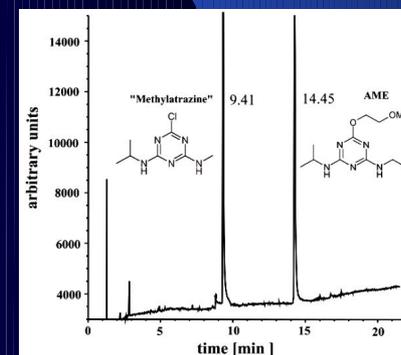
Детекторы в ГХ



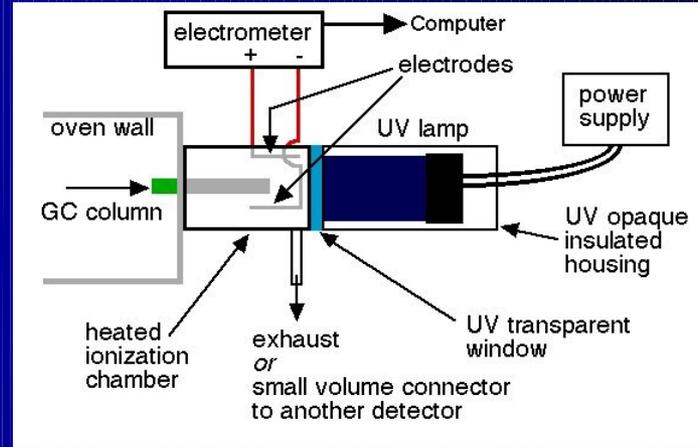
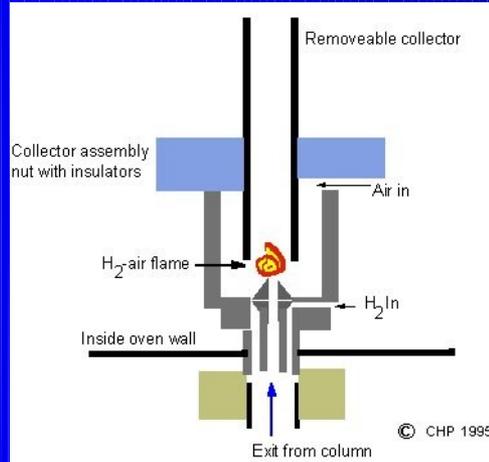
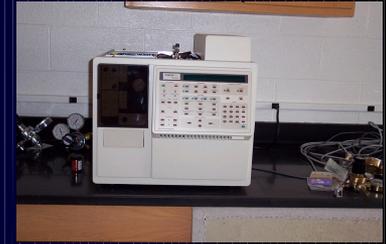
Детектор
электронного
захвата
ДЭЗ



Катарометр
ДТП

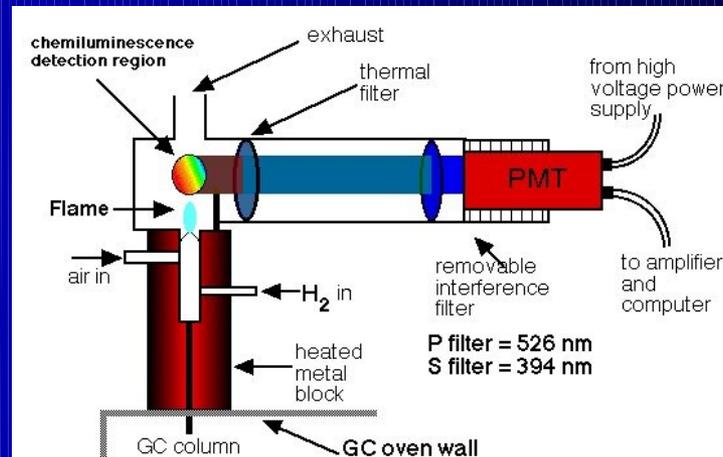


Детекторы в ГХ



ФОТОИОНИЗАЦИОННЫЙ ФИД

Пламенно-ионизационный ПИД



Пламенно-фотометрический ПФД

Анализ атмосферных осадков

- Быстрая оценка загрязненности приземного слоя;
- Повышение чувствительности определения;
- Для определения СОЗ не нужно отбирать большие объемы проб воздуха (ПАУ - до 1000 м³; диоксины - до 2000 м³);
- Выясняется роль осадков в загрязнении поверхностных вод и почв.

Пример: Содержание ДДТ

Зап. Европа:

Воздух 0.05 нг/м³

Осадки 5 нг/л

Азия, р-н Дели:

Воздух 60 нг/м³

Осадки 1700-2500 нг/л

Арктика:

Воздух –

Осадки 2 нг/л

Антарктида:

Воздух 0.02-0.24 нг/м³

Осадки 5 нг/л

Мониторинг трансграничных переносов

- Международные программы (с 1977 г.);
- Более 100 наблюдательных станций;
- Расчетные модели



Перемещение по горизонтали и вертикали;

Аэрозольные выбросы огибают земной шар за 10-12 суток;

В широтном направлении перенос быстрее, чем в меридиональном

Спасибо за внимание!