

Экоаналитическая химия

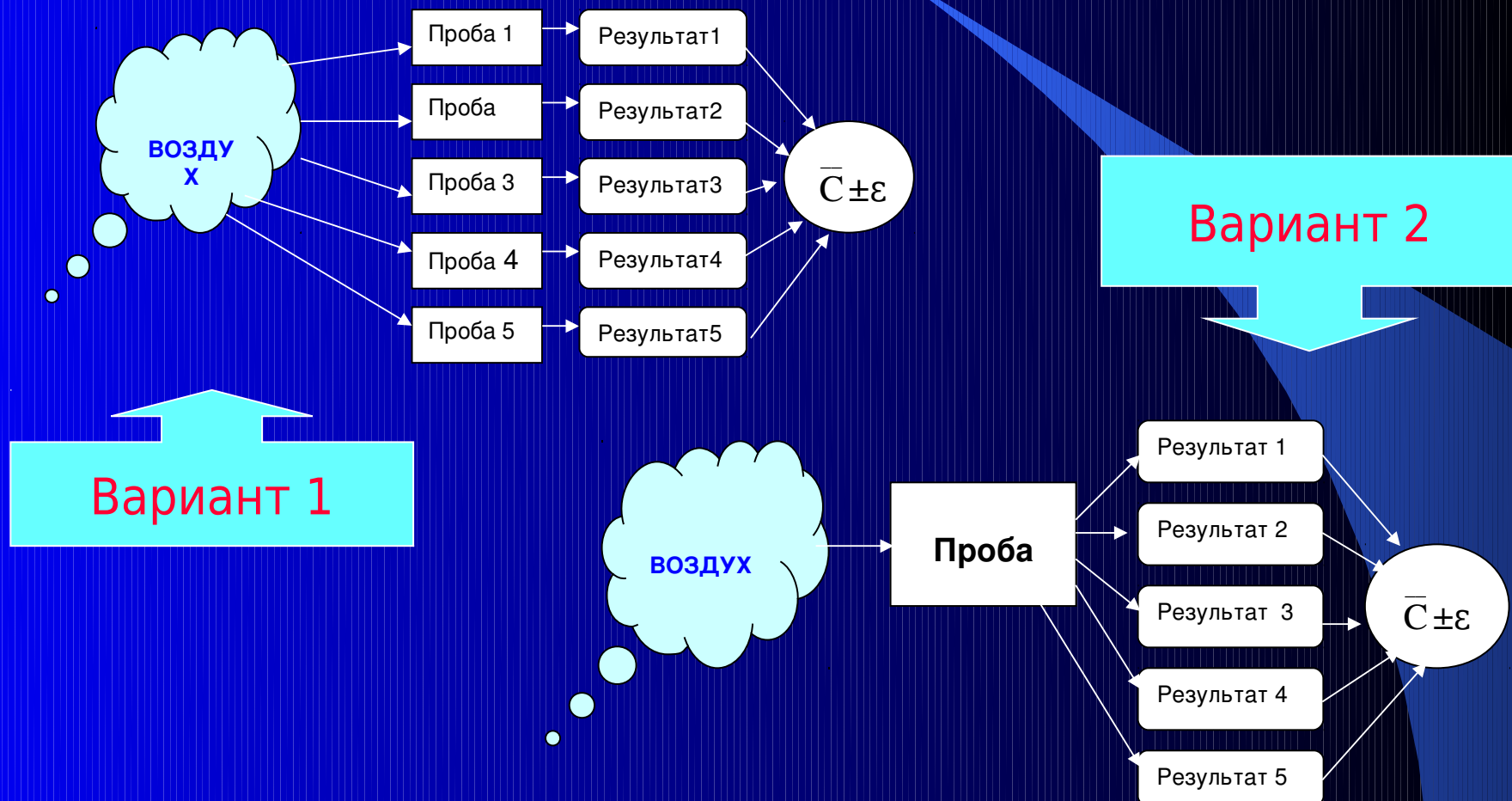
Лекция 4

Аналитическая химия воздуха. Экспресс-методы определения загрязнений.

- Кулонометрические газоанализаторы.
- Стационарные и переносные приборы.
Индикаторные трубки.
- Газовые сенсоры.



Результат анализа – доверительный интервал



Анализ проб в лаборатории: интерпретация результатов

Определяемый компонент	Результат анализа, мг/м ³	ПДК, мг/м ³
NO	0.3	0.4
NO ₂	0.1	0.085



Анализ проб в лаборатории: интерпретация результатов

Определяемый
компонент

Результат

ПДК, мг/м³

а
н
а
л
и
з
а
,
м
г
/
м
3



Анализ вне лаборатории

Анализ в реальном времени и реальном месте:

- Мониторинг атмосферного воздуха;
- Контроль качества воздуха рабочей зоны;
- Контроль безопасности на рабочем месте с системой предупреждения об опасности;
- Контроль выбросов в атмосферу.

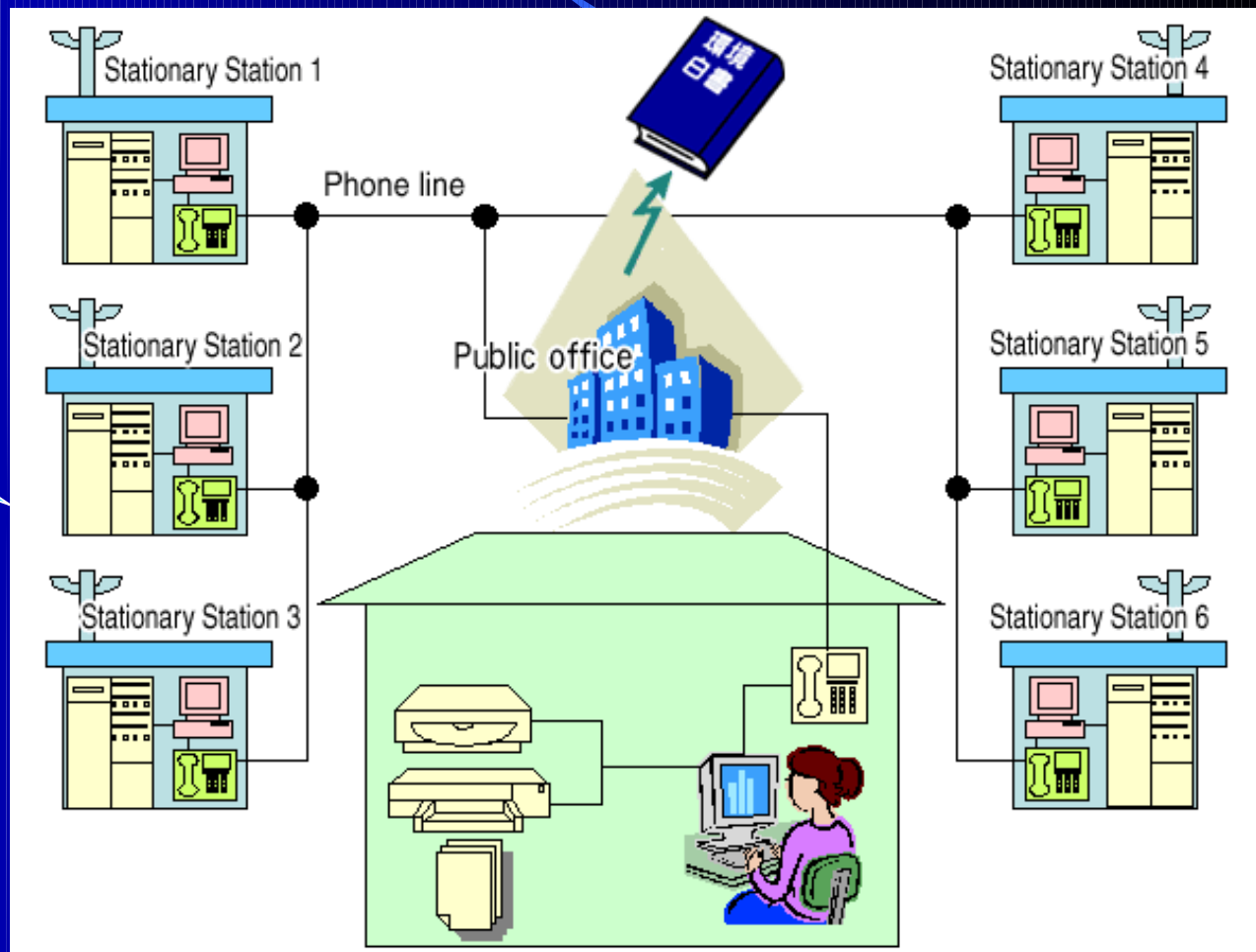
Анализ вне лаборатории: виды средств измерений

- Стационарные средства контроля непрерывного действия (мониторы; автоанализаторы воздуха; автоматические стационарные и передвижные станции);
- Портативные средства контроля-газоанализаторы;
- Персональные средства контроля;
- Микроаппаратура (сенсоры).



Мониторинг атмосферного воздуха

Мониторинг-система повторных целенаправленных наблюдений за параметрами природной среды в динамике

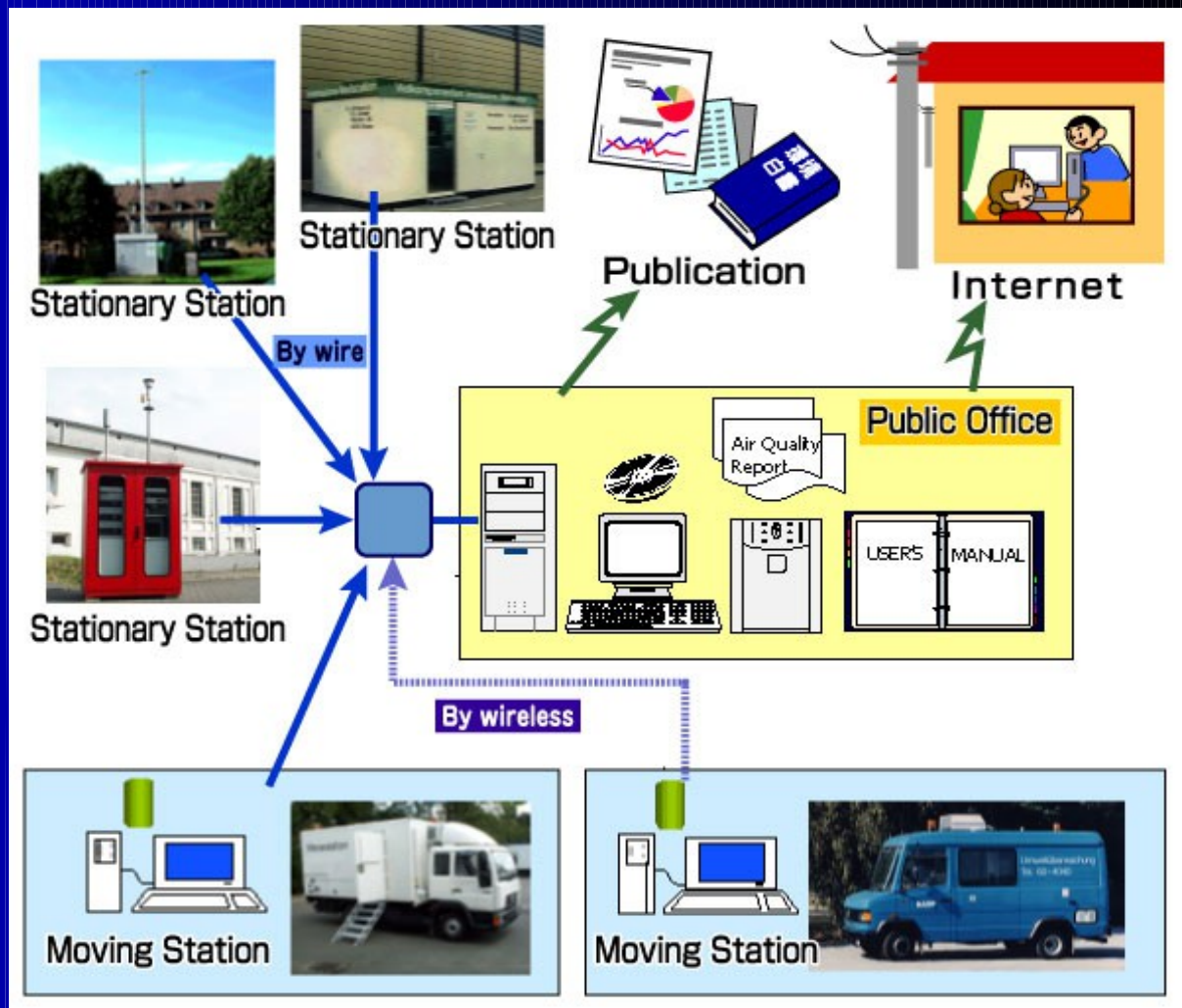


Мониторинг атмосферного воздуха

Ступени

мониторинга:

- наблюдение;
- оценка состояния;
- прогноз возможных изменений



Анализ вне лаборатории: требования к методам анализа

Измерения многократные, часто непрерывные, много точек контроля. Специфические требования:

- Пробоподготовка – как можно проще;
- Экспрессность;
- Возможность полной автоматизации;
- Небольшие габариты приборов; автономное электропитание;
- Доступная стоимость приборов;
- Стабильность градуировочной характеристики.

Кулонометрические газоанализаторы

- Titrilog – кулонометрический титратор; непрерывный контроль иприта в воздухе;
- Кулонометрические мониторы – стандартизованный метод контроля SO_2 в воздухе (ЕРА).

Иприт - бис-хлорэтилсульфид;
минимальная летальная
концентрация 163,3 мг/м³



SO_2 , H_2S ;
меркаптаны,
органические
сульфиды;
 Cl_2 , O_3 , HCl , NO ,
 NO_2 , CO .

Кулонометрические газоанализаторы

$$i = n_e F \frac{n(A)}{t}; \quad \frac{n(A)_{мг}}{t} = \frac{m}{M_2} \frac{1}{10^3 \text{ мл}} \frac{1}{\text{сек}} V \left(\frac{^3}{-} \right)$$

- Автоматический режим кулонометрического титрования;
- Катодные реакции - помехи за счет восстановления O_2 ; чаще- анодные реакции;
- Электрогенерируемые титранты:
 I_2 , Br_2 для определения восстановителей;
 KBr , KI для определения окислителей.

iC

Кулонометрические газоанализаторы

Скорость
воздуха: 500
мл/мин;

Раствор:

0.001 моль/л Br₂ в

0.1 моль/л KBr

$$E = E^\circ + \frac{2.303RT}{2F} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2}$$

В растворе: $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Br}^- + 4\text{H}^+$.

На аноде: $2\text{Br}^- - 2e \rightarrow \text{Br}_2$



Электроаналитические методы
в контроле окружающей среды.
М.: Химия, 1990, с.152

Кулонометрические газоанализаторы

Вспомогательные
устройства для
компенсации помех:

- Потери брома из-за восстановления на катоде;
- Улетучивание брома при пропускании воздуха;
- Удаление примесей:

Индикаторная и
генераторная цепи
должны быть
независимы.

- Преимущество – универсальность;
- Селективность обеспечивают селективными фильтрами:

O_3 –
кристаллы
 $FeSO_4$

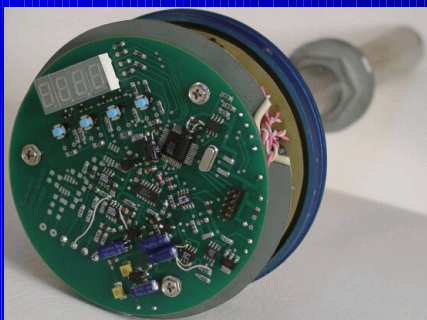
O_3 и NO_2
поглощают KI

SO_2 –
асбест
и твердый $NaOH$

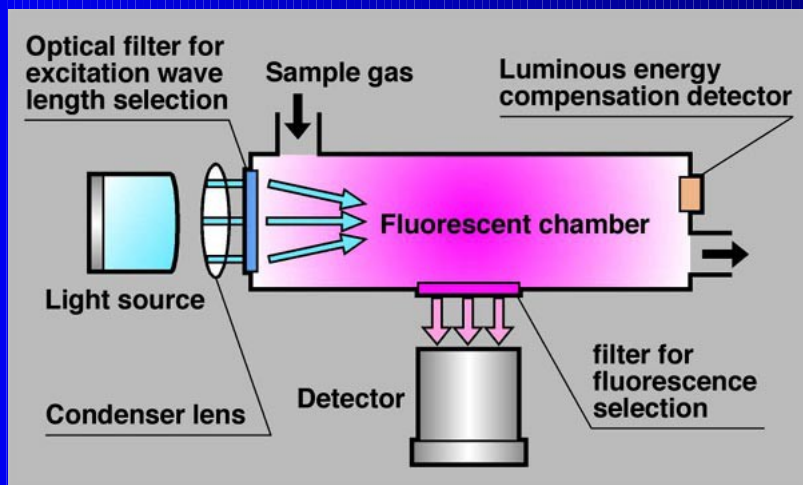
NO в NO_2
с помощью озона,
 NO_2 -триэтаноламин
или ацетат натрия

H_2S –
 Ag - при $150^\circ C$

Газоанализаторы электрохимические

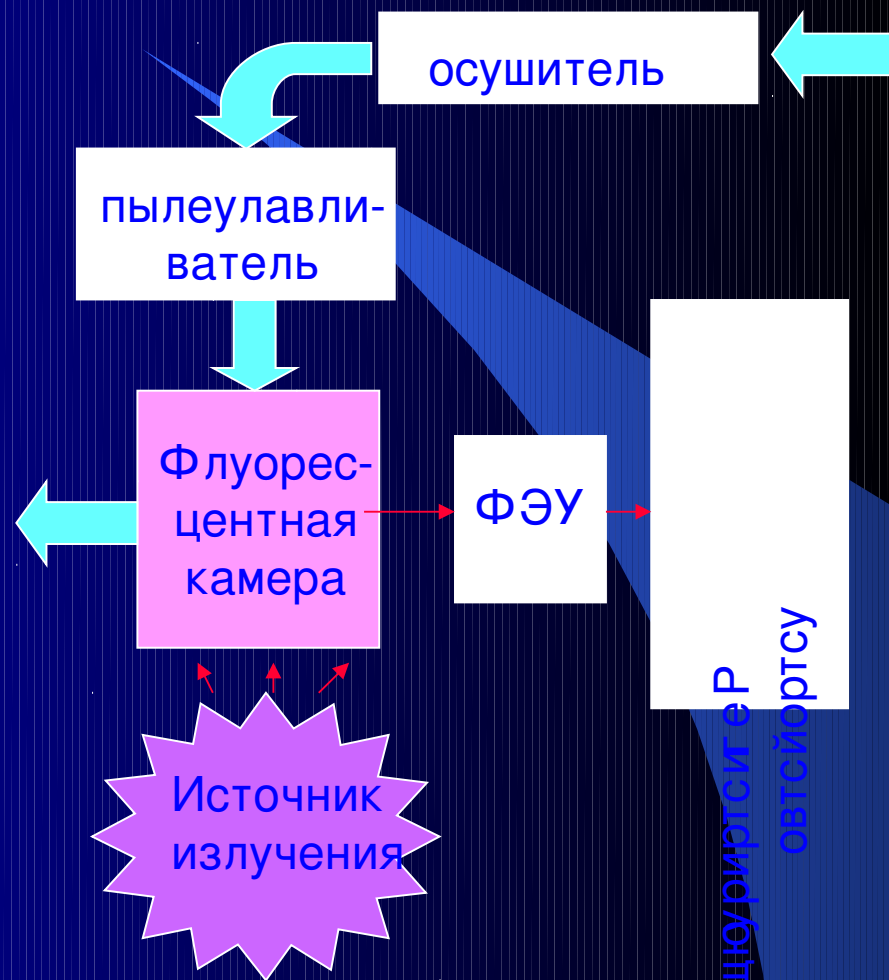


Газоанализаторы: принцип флуоресценции

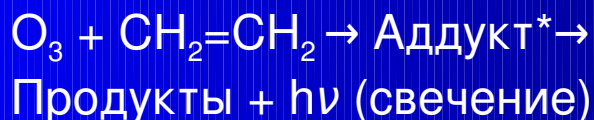
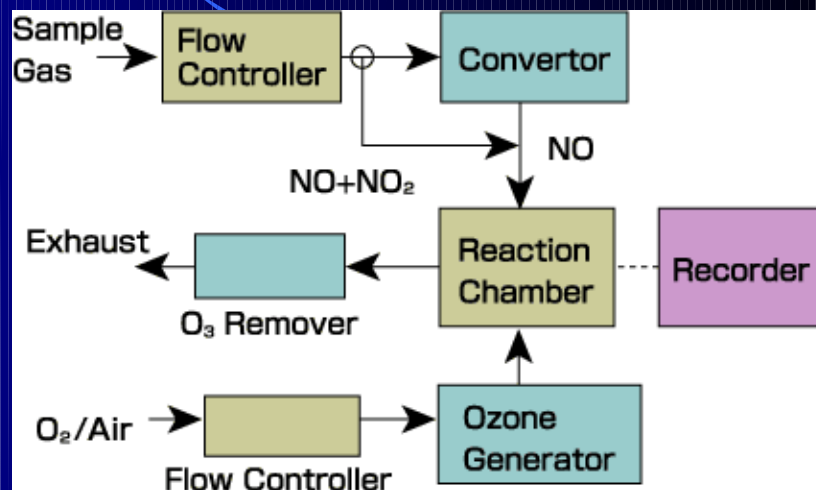
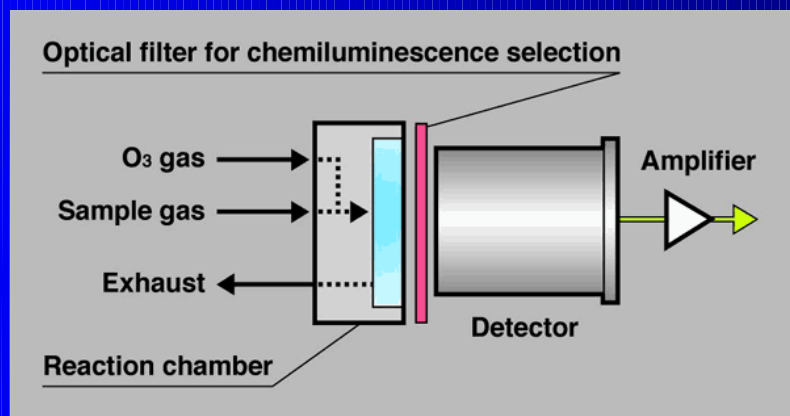


Thermo Environmental Instruments (TEI) Model 43C Pulsed Fluorescence Analyzer :

определение SO_2



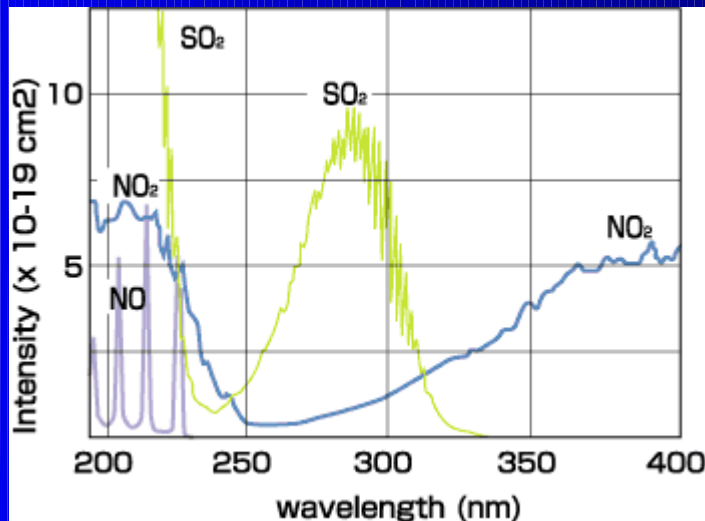
Газоанализаторы: принцип хемилюминесценции



**Thermo Environmental Instruments (TEI)
) Model 42C Chemiluminescence Oxides
of Nitrogen Analyzer:**

**Рекомендован ЕРА как стандартный
метод измерения концентрации NO₂**

Газоанализаторы: принцип спектрофотометрии



УФ-спектры поглощения
оксидов азота и серы

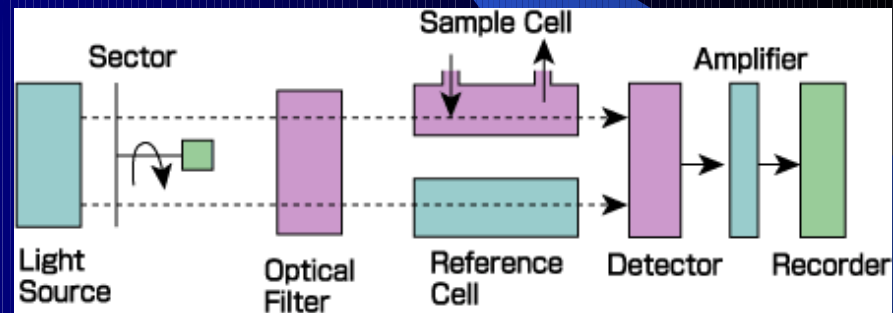


Схема ИК-анализатора
для определения СО

Газоанализаторы: принцип колориметрии



Индикаторные
трубки, насос и
ампулы с
реагентами

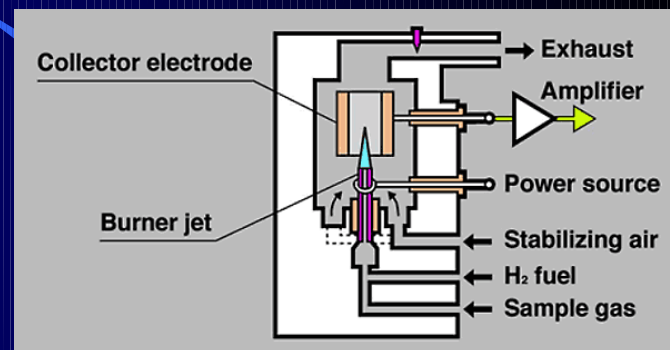


Насос и ампулы
для определения
HCN



Насос и ампулы для
определения иприта

Газоанализаторы: ПИД (FID)

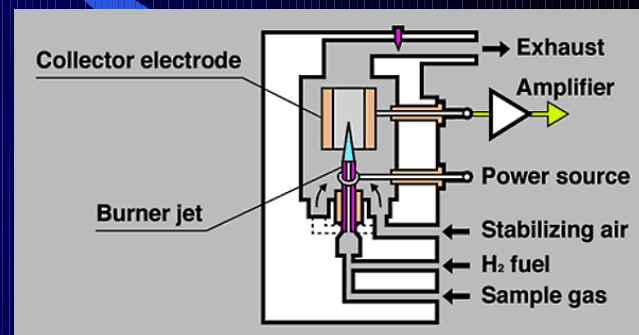


Портативный газоанализатор КОЛИОН -1В

- для определения в воздухе рабочей зоны ЛОС и других соединений с энергией ионизации не выше 10.6 eV ;
- диапазон 0-2000 мг/м³ ; время отклика 3 с;
- размеры 65 x 205 x 180 мм; вес 1.3 кг;
- питание – NiCd батареи.



Газоанализаторы: ПИД (FID)



Газоанализатор КОЛИОН -1В-01С для непрерывного контроля в воздухе рабочей зоны

- ЛОС и других соединений с энергией ионизации не выше 10.6 eV ;
- диапазон 0-2000 мг/м³ ; время отклика 3 с;
- Звуковой и световой сигналы тревоги.

Газоанализаторы мультidetекторные



2-детекторные газоанализаторы для измерения
загрязнений воздуха:

- ФИД для определения ЛОС и др. токсичных соединений;
- электрохимический детектор для определения CO (КОЛИОН -1V-02), H_2S (КОЛИОН -1V-03), NO_2 (КОЛИОН -1V-04)

Газоанализаторы мультidetекторные

HORIBA

Портативный газовый анализатор PG-250 завода Horiba



Измеряемые компоненты
 $\text{NO}_x/\text{SO}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{O}_2$ (5 компонентов).

Принцип анализа
 NO_x : хемилюминесценция ;
 $\text{SO}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$: инфракрасная абсорбция.
 O_2 : гальваническая ячейка.

Габариты
260 x 260 x 510 мм.
Вес
Приблизительно 17 кг.

Газовые сенсоры



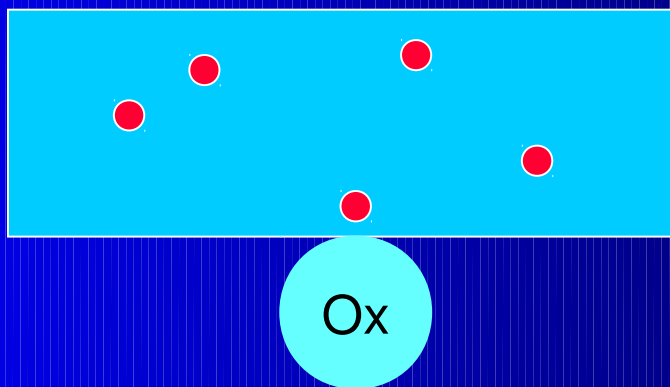
Основные типы газовых сенсоров:

- Полупроводниковые.
- Твердоэлектrolитные.
- Химически чувствительные полевые транзисторы (ХЧПТ).
- Масс-чувствительные сенсоры.

Полупроводниковые газовые сенсоры

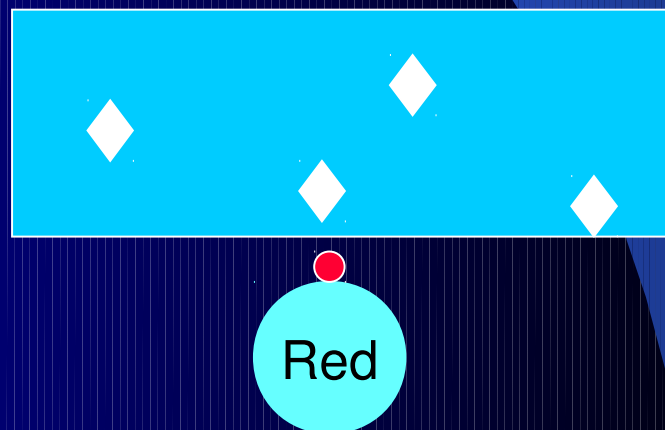
- Полупроводники

n- типа: SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 ,
 TiO_2 , V_2O_5 , MnO_2 , WO_3 ,
 ThO_2 , CdO

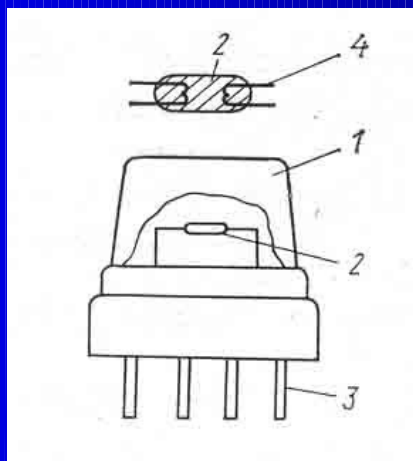


- Полупроводники

p- типа: CoO , Cu_2O , NiO ,
 Cr_2O_3 .



Полупроводниковые газовые сенсоры



Taguchi Gas Sensor – TGS:

- 1 – защитная сетка;
- 2 – полупроводник;
- 3 – никелевый контакт;
- 4 – спираль нагревателя

an ISO9001 and 14001 Company



Полупроводниковые газовые сенсоры

TGS 800 GAS SENSOR FIGARO

Высокая
селективность к
CO, метану,
изобутану,
водороду, этанолу.

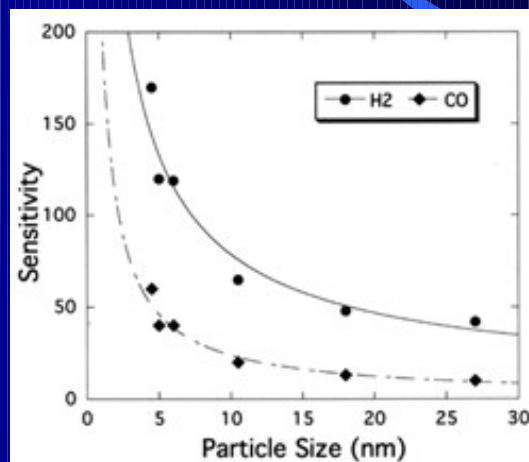
Ток нагрева около
150 mA.



Полупроводниковые газовые сенсоры

Управление чувствительностью сенсоров:

- Легирующие добавки;
- Режим температурной обработки;
- Температура (нагревающее напряжение);
- Размер частиц оксида.



Влияние размера частиц на чувствительность SnO₂-газового сенсора к CO и H₂



Твердоэлектродитные газовые сенсоры

Твердый электролит ZrO_2 и CaO ; имеет проводимость по кислороду (O^{2-}). Поверхность покрыта тонким слоем Pt, на которой адсорбируются молекулы кислорода.



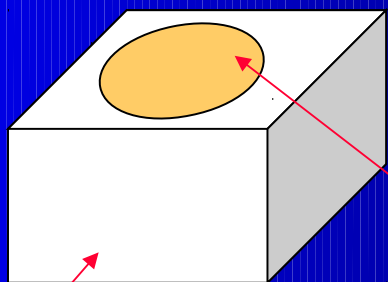
$P_1 > P_2$, возникает разность потенциалов

$$E = \frac{2,303RT}{4F} \lg \frac{P_2}{P_1}$$



Лямбда-зонд (λ-зонд) — Позволяет оценивать количество оставшегося свободного кислорода в выхлопных газах. Сигнал используется системой управления для поддержания оптимального (около 15:1) соотношения воздух :бензин в камерах сгорания.

Масс-чувствительные газовые сенсоры: пьезоэлектрический эффект



Кристалл
кварца

Золотой электрод
диаметр 6 мм;
Толщина 0.01 мм

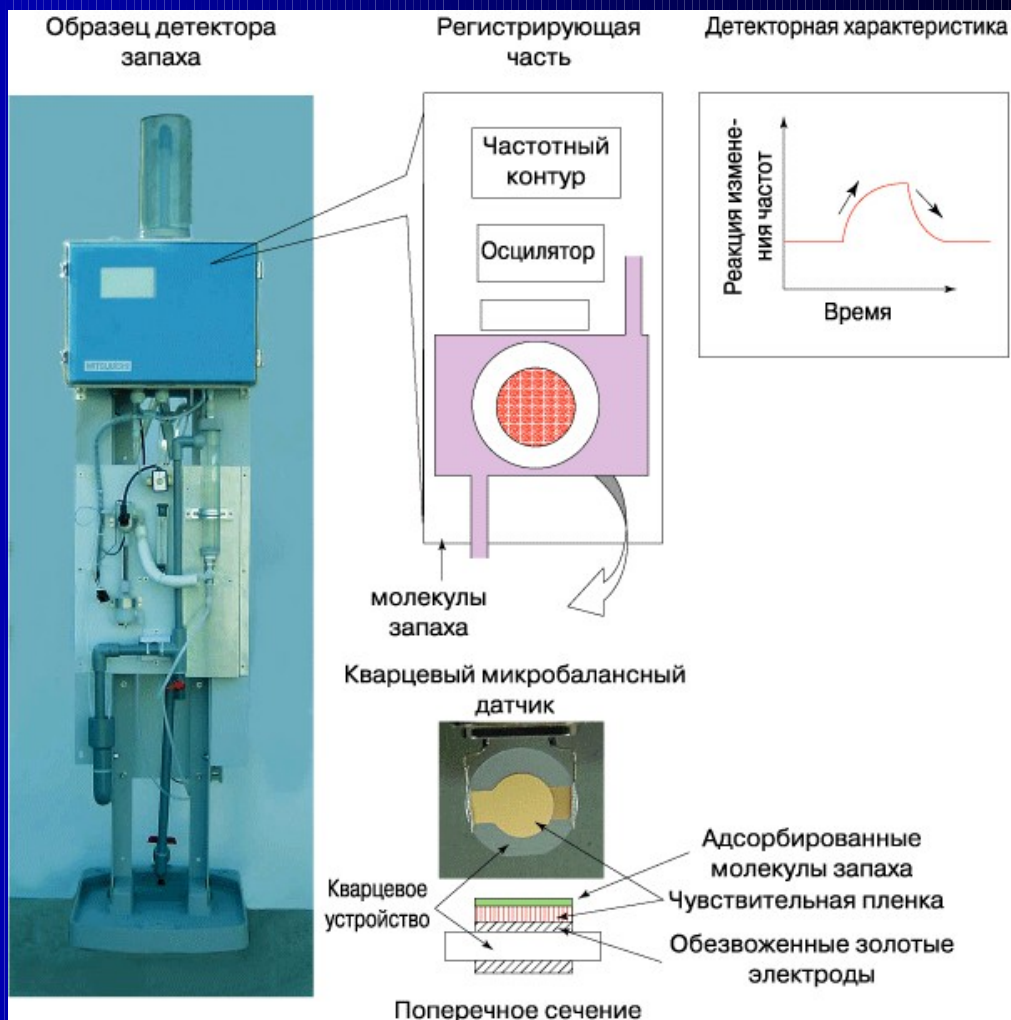
$$\Delta F = -2,3 \times 10^6 F^2 \frac{m}{S}$$

ΔF – изменение частоты; F – частота;
 m – масса; S – площадь, покрытая золотой пленкой

- Пары воды- желатин, силикагель;
- SO_2 – амины (квадрол);
- Ртуть;
- CO – оксид ртути HgO ;
- Взрывчатые вещества – Карбовакс 1000
- Аммиак – B_6 ;
- H_2S – копоть от горения хлорбензойной кислоты

Квадрол -N,N,N',N' –
тетра-бис(2-гидрокси
пропил)этилендиамин

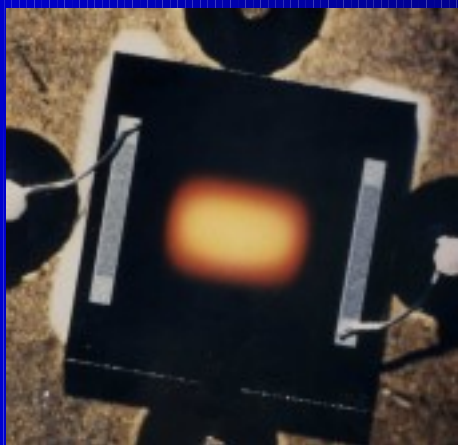
Детектор запахов



Спасибо за внимание!

Фотоакустический сенсор

Определение CO_2 , SF_6 ,
рефрижираторных
газов



Источник ИК-света



Силиконовый сенсор