

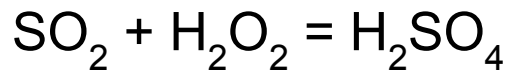


## ***СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ВОЗДУХА***

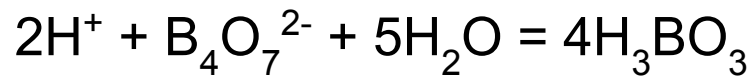
## Определение соединений серы ( $\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

### Определение $\text{SO}_2$

1. Если  $C(\text{SO}_2) > 30 \text{ мкг/м}^3$  применяют титриметрический метод. Пробу отбирают пропусканием воздуха через абсорбер с поглотительным раствором –  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



далее титруют  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ :



Титрование можно проводить потенциометрически.

2. В качестве поглотителя используют раствор хлората калия:



Далее определение проводят нефелометрическим по образованию  $\text{PbSO}_4\downarrow$ :

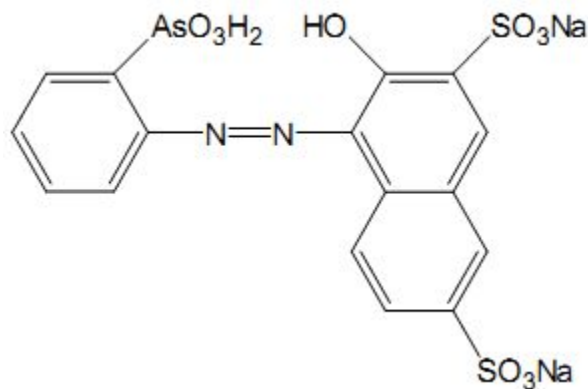


Степень помутнения визуально сравнивают со шкалой.

## Определение соединений серы ( $\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

### Определение $\text{SO}_2$

3. Спектрофотометрический метод основан на поглощении  $\text{SO}_2$  раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ , осаждении образующейся серной кислоты избытком соли бария и фотометрическом определении остатка  $\text{Ba}^{2+}$  с реагентом торонам:



Метод применим для определения концентрации  $\text{SO}_2$  в воздухе в пределах от 3,5 до 150 мкг/м<sup>3</sup>.

## Определение соединений серы ( $\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

### Определение $\text{SO}_2$

4. Фотометрический метод основан на поглощении  $\text{SO}_2$  раствором  $\text{Na}_2[\text{HgCl}_4]$ . Образующийся комплексный ион дихлоросульфитомеркурата(II) -  $\text{HgCl}_2\text{SO}_3^{2-}$ , который в кислой среде реагирует с формальдегидом парарозанилином, образуя окрашенное соединение.

### 5. Применение газоанализаторов

Существует 2 типа автоматизированных систем:

- 1) извлекающие (проба газа берется из трубы, обрабатывается и направляется в измерительную систему). Разделены отбор проб, их обработка и аналитическую часть. Применяемые аналитические методы: ИК- или УФ-абсорбционные методы, кондуктометрия.
- 2) неизвлекающие - измерение концентраций непосредственно в «дыму». Оптический датчик помещается прямо в трубе. Датчик состоит из двух частей - излучателя и приемника излучения, которое проходит через газы.

# Определение соединений серы ( $SO_2$ , $H_2S$ , $H_2SO_4$ )

## Определение $SO_2$ с применением газоанализаторов

Газоанализатор непрерывного действия, предназначенный для измерения концентрации  $SO_2$  в атмосферном воздухе. Принцип действия – хемилюминесцентный.

Диапазон измеряемых концентраций:  
0-2000  $мкг/м^3$



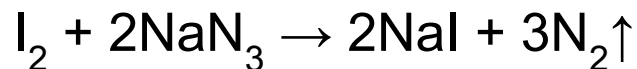
Переносной газоанализатор для непрерывного автоматического измерения концентрации  $SO_2$ . Диапазон измерения зависит от установленного сенсора.

Порог срабатывания составляет  $10 \text{ мг}/м^3$ . При превышении данного порога прибор выдает звуковую сигнализацию.

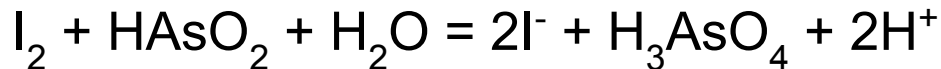
## Определение соединений серы ( $\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

### Определение $\text{H}_2\text{S}$

$\text{H}_2\text{S}$  катализирует реакцию окисления иода азидом натрия:



Содержание  $\text{H}_2\text{S}$  пропорционально количеству иода, который определяют иодометрическим титрованием:



Чувствительность метода 2 мг/м  $\text{H}_2\text{S}$ .

Анализируемый воздух аспирируют через раствор азиды натрия и иода. Аспирацию продолжают до ослабления желто-коричневой окраски. Затем отбирают аликвоту и титруют мышьяковистой кислотой.

### Определение $\text{H}_2\text{SO}_4$

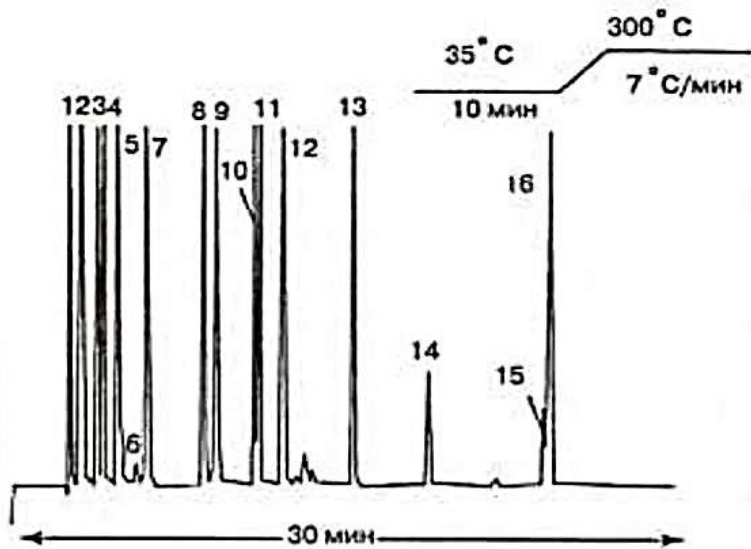
Аэрозоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сорбируют на фильтре, смывают с него водой и определяют в виде  $\text{BaSO}_4$  в водно-этанольной среде нефелометрически.

## Определение соединений серы ( $SO_2$ , $H_2S$ , $H_2SO_4$ )

Эффективный и чувствительный метод определения серосодержащих соединений в воздухе - газовая хроматография.

Хроматографы для анализов серосодержащих соединений в воздухе, имеют капиллярные колонки. Неподвижная фаза - поли(диметилполисилоксан), метилсиликон и др.

Агрессивные неорганические газы (галогены,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$  и др.) анализируют на стойких к коррозии тефлоновых колонках с неподвижной жидкой фазой на основе тефлона и полимерных жидкостей типа политрифтормонохлорэтилена.

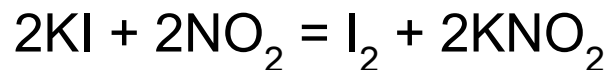


*Хроматограмма меркаптанов, полученная на капиллярной колонке с поперечношитым метилсиликоном с пламенно - фотометрическим детектором*

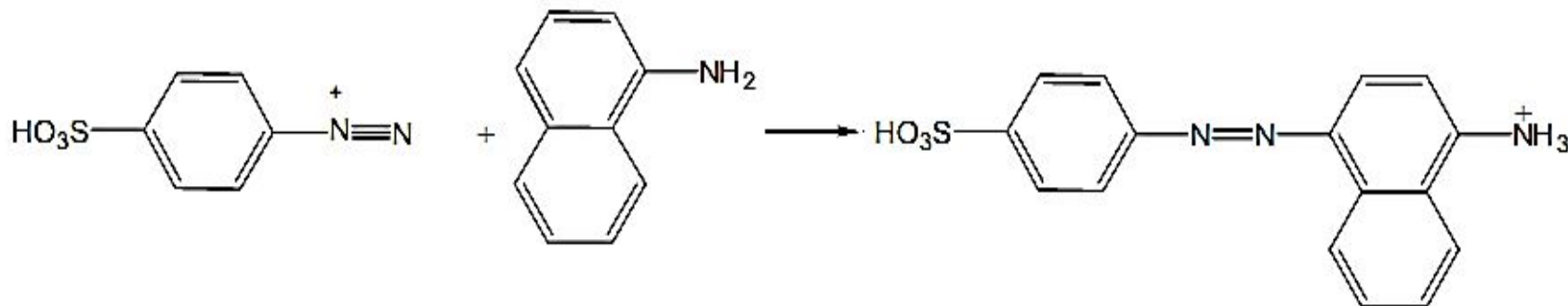
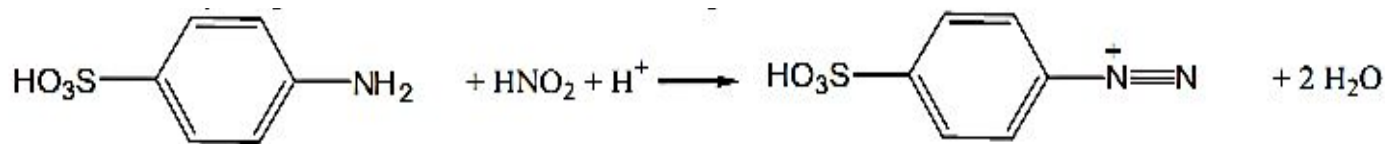
# Определение соединений азота ( $\text{NH}_3$ , $\text{NO}_2$ , оксиды, $\text{N}_2\text{H}_4$ )

## Определение $\text{NO}_2$

Спектрофотометрический метод применим при определении  $\text{NO}_2$  в диапазоне от 0,010 до 20  $\text{мг/м}^3$ .  $\text{NO}_2$  поглощают раствором азокрасителя (реактив Грисса) в присутствии  $\text{KI}$ :



Избыток иода восстанавливают  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , нитриты определяют спектрофотометрически с реактивом Грисса.

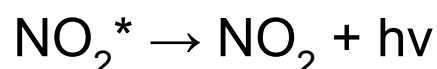
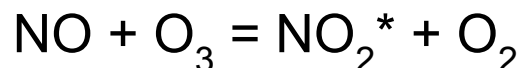




# Определение соединений азота ( $\text{NH}_3$ , $\text{NO}_2$ , оксиды, $\text{N}_2\text{H}_4$ )

## Определение оксидов азота

1. Метод определения оксидов азота с использованием хемилюминесцентного анализатора. Метод применим при содержании  $\text{NO}$  до  $12,5 \text{ мг/м}^3$  и  $\text{NO}_2$  при содержании до  $19 \text{ мг/м}^3$ . Сущность метода определения  $\text{NO}$  ( $\text{NO}_2$  восстанавливается в  $\text{NO}$ ) при хемилюминесценции пробы после ее обработки озоном:



Интенсивность выделяемого света пропорциональна концентрации оксида азота в пробе воздуха.

Преобразователь, для превращения



это печь из нержавеющей стали.  $\text{O}_3$  получают с помощью специального генератора (УФ лампа или электрический разряд). Для калибровки анализатора используют калибровочные газовые смеси с точно известными концентрациями  $\text{NO}_2$ .

# Определение соединений азота ( $\text{NH}_3$ , $\text{NO}_2$ , оксиды, $\text{N}_2\text{H}_4$ )

## Определение оксидов азота

2. Применяется анализатор, работающий на принципе ИК-нерассеивающей и УФ-спектроскопии, настроенный на NO. Уровень измеряемых концентрации NO - 0-200 мг/м<sup>3</sup>.

3. Метод определения концентрации  $\text{NO}_2$  непосредственным измерением с помощью *индикаторных трубок*. Диапазон определяемых концентраций  $\text{NO}_2$  1 - 50 мг/м<sup>3</sup>.

Метод заключается в образовании цветной реакции при прохождении  $\text{NO}_2$  через индикаторную трубку с реагентом на твердом носителе. В качестве реагентов могут использоваться дифенилбензидин, N(1-нафтил)-этилендиаминдихлорид, о-толуидин.

Твердые носители - силикагель,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , P, стекло, хроматографические твердые фазы - динохром, силохром, полихром. Анализируемый воздух аспирируют через индикаторные трубки с помощью поршневых насосов. Определение вредных веществ в воздухе основано на линейно-колористическом принципе, отражающем зависимость длины окрашенного слоя от концентрации вещества.

## Определение соединений азота ( $\text{NH}_3$ , $\text{NO}_2$ , оксиды, $\text{N}_2\text{H}_4$ )

### Определение $\text{NH}_3$

1. Определение основано на спектрофотометрическом индофенольном методе (диапазон 0,1 - 1 мг/м<sup>3</sup>). Сущность метода: взаимодействии  $\text{NH}_3$  с гипохлоритом и фенолом в присутствии катализатора - нитропруссиды натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ .

2. Фотометрический метод с реактивом Несслера. Воздух прокачивают через поглотительную склянку с раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При добавлении реактива Несслера ( $\text{K}_2\text{HgI}_4$  в  $\text{KOH}$ ) раствор окрашивается в желтый цвет.

## Определение $O_3$

1. Хемилюминесцентный метод определения концентрации  $O_3$  в диапазоне от 2 - 10 мг/м<sup>3</sup>. Сущность метода: хемилюминесценция пробы при ее обработке этиленом. Интенсивность выделяемого при реакции света ( $\lambda = 253,7$  нм) пропорциональна концентрации  $O_3$  в воздухе.

2. Дистанционные методы определения  $O_3$  в верхних слоях атмосферы основаны на принципах молекулярного абсорбционного анализа:  $O_3$  поглощает солнечный свет при 303-315 нм,  $NO_2$  - при 437-443 нм, пары  $H_2O$  и  $CO_2$  поглощают в ИК области при 4879-4910 см<sup>-1</sup>.

При спектральном разрешении 0,7 нм записывается спектр в интервале 303-315 нм, имеющий квазилинейчатую структуру. Общее содержание  $O_3$  определяется многоволновым методом по результатам измерения поглощения атмосферой солнечного излучения на 6 длинах волн 303,3; 305,2; 308,6; 311,0; 313,8; 315 нм, совпадающих с максимумами квазилинейчатой структуры. При этом учитывается молекулярное рассеяние и аэрозольное ослабление.

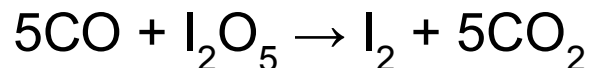
## Определение оксидов углерода

1. Газохроматографический метод определения CO при концентрациях менее  $25 \text{ мг/м}^3$ . Пробу воздуха разделяют на составляющие в хроматографической колонке, заполненной молекулярными ситами. Выделенный CO конвертируется в  $\text{CH}_4$ , содержание которого регистрируется пламенно-ионизационным детектором. Конверсия CO в  $\text{CH}_4$  проходит при  $350^\circ\text{C}$  на никелевом катализаторе в присутствии водорода. Выходной сигнал пропорционален количеству CO в пробе воздуха.

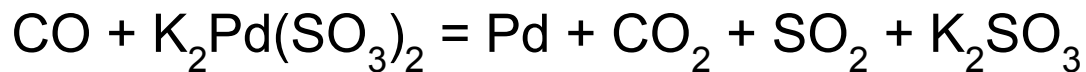
2. Приборы-автоматы для определения CO в выхлопных газах основаны на принципе ИК-спектрометрии. Использование ИК-спектрометрии с Фурье-преобразованием позволило снизить чувствительность определения на три порядка. Волновые числа CO  $2123$  и  $2108 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{CO}_2$  -  $2342 \text{ см}^{-1}$ .

## Определение оксидов углерода

3. Применение индикаторных трубок для определения концентрации CO в воздухе рабочих мест при концентрации более 10 мг/м<sup>3</sup>. Метод заключается в образовании окрашенных продуктов реакции при прохождении CO, через индикаторную трубку с оксидом иода I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на твердом носителе. Трубки изменяют свою окраску по длине от белого цвета до коричнево-зеленого:



Трубки, содержащие сульфит калия-палладия, изменяют свою окраску по длине от желтого цвета до коричневого:



## Индикаторные трубки для экспрессного определения вредных веществ в воздухе

| Определяемое вещество                                 | Реагент или принцип реакции  | Диапазон определяемых содержаний, млн <sup>-1</sup> |
|---|--|---|
| SO <sub>2</sub>                                       | KIO <sub>3</sub> (по выделения свободного I <sub>2</sub> )                           | 5-14  |
| NO <sub>2</sub>                                       | дифениламин  | 2-200   |
| NO  | о-дианизидин   | 2-100   |
| CO  | I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (по выделению свободного I <sub>2</sub> )              | 5-50; 500-60000                                     |
| Углеводороды нефти (C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> ) | KIO <sub>3</sub> (по выделения свободного I <sub>2</sub> и продуктов осмоления)      | 100-300   |
| O <sub>3</sub>  | по обесцвечиванию индигокармина  | 0,1-2   |
| Cl <sub>2</sub>                                       | по образованию тетрахлор-флуоресцеина  | 0,5-200   |
| H <sub>2</sub> S                                      | Pb(CH <sub>3</sub> COO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                   | 1-50  |
| NH <sub>3</sub>                                       | бромфеноловый синий  | 5-100; 10-1000                                      |
| CO <sub>2</sub>                                       | по образованию окрашенной формы кристаллического фиолетового с тетраэтиленпентамином | 200-10000   |

Индикаторные трубки предназначены для санитарно-химического контроля воздуха рабочей зоны, промышленных выбросов в атмосферу, производственных и технологических процессов, химической разведки при чрезвычайных ситуациях в случаях химических и экологических аварий, геологической разведки, химического контроля на пожаро- и взрывоопасных объектах.

Разработан набор индикаторных трубок специального назначения для химической разведки и контроля содержания сильнодействующих ядовитых и отравляющих веществ в воздухе - пары азотной кислоты, несимметричный диметилгидразин, иприт, фосген, дифосген, синильная кислота, хлорциан, люизит, азотистый иприт, зарин, зоман и др.



Современное направление экоаналитического контроля токсикантов в воздухе - применение газоизмерительных приборов на основе электрохимических сенсоров. Описаны характеристики на основе 14 электрохимических сенсоров для определения более 35 токсичных паров и кислорода.

Сенсоры легко вставляются в специальные гнезда, предварительно прокалиброванные, и их данные записаны во встроенную электронную память сенсора. Прибор автоматически распознает тип сенсора, диапазон определяемых содержаний, пороги тревог. Сенсоры не выходят из строя при действии на них газов высокой концентрации.

Выпускаются приборы серии Multiwarn со встроенными микропроцессорами и измерительные системы на чипах, которые позволяют определять пары органических веществ - бензола, толуола, перхлорэтилена, винилхлорида или пары неорганических газов -  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Газы, для определения которых существуют  
промышленно выпускаемые сенсоры**

| Определяемый газ | Реакция во внутреннем растворе   | Ионоселективный электрод |
|------------------|--|--------------------------|
| CO <sub>2</sub>  | $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$                  | pH (стеклянный)          |
| NO <sub>2</sub>  | $2\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$ | pH (стеклянный)          |
| SO <sub>2</sub>  | $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$                            | pH (стеклянный)          |
| NH <sub>3</sub>  | $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$                             | pH (стеклянный)          |
| H <sub>2</sub> S | $\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S}^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$           | AgiS-ИСЭ                 |
| HCN              | $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$                       | AgiS-ИСЭ                 |
| HF               | $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$                        | LaF <sub>3</sub> -ИСЭ    |

