

Тема:

**Методы оценки источников
загрязнения окружающей среды**

В настоящее время физико-химические методы анализа находят широкое применение при проведении научных исследований, при контроле и управлении производственными процессами, а также качеством окружающей природной среды.

Использование физических методов анализа и исследования основано на применении разнообразных прецизионных физических приборов. Физические методы определения основываются на изучении свойств или измерении физических констант исследуемого вещества, например эмиссионных спектров поглощения, электро- и теплопроводности, потенциала электрода, погруженного в раствор, диэлектрической проницаемости, показателя преломления, электронного или ядерного магнитного резонанса, радиоактивности и т.п.

Физико-химические методы анализа основаны на использовании химических реакций, протекание которых сопровождается изменением физических свойств анализируемой системы, например ее цвета, интенсивности окраски, прозрачности, флуоресценции, величины электро- и теплопроводности и др.

Все подобные методы объединяют под общим названием «физико-химические методы».

Сущность физико-химических методов анализа сводится к изучению соотношений между составом и свойствами исследуемых систем. Различают прямые и косвенные физико-химические методы анализа. В прямых методах данные свойства являются критерием содержания определяемого вещества. Прямые методы основаны на изучении диаграмм «состав - свойство».

В косвенных методах используется данное свойство определяемого вещества с реактивом точно известной концентрации, например процесс нейтрализации при потенциометрическом титровании кислоты щелочью. Широкое развитие и применение физико-химических методов анализа связано с тем, что они обладают рядом преимуществ по сравнению с химическими методами:

- более высокой чувствительностью (до 10^{-8} - 10^{-10} моль/л, в то время как химическими методами можно определять концентрацию веществ только до 10^{-5} моль/л);
- большой селективностью;
- экспрессностью;
- легкостью осуществления автоматизации непрерывного контроля технологических и исследовательских процессов;
- возможностью анализа малых и ультрамалых количеств вещества.

К приборам контроля ОГ автомобилей предъявляют ряд требований: они должны измерять микроконцентрации загрязняющих ингредиентов, обладать низким пределом обнаружения, а также специальные требования, связанные с особенностью их эксплуатации. Так как контроль ОГ проводится непосредственно у источников их выделения, то приборы контроля должны быть портативными, иметь автономное питание или возможность подключения к автомобильному аккумулятору, работать при низких температурах окружающей среды.

Все физические и физико-химические методы анализа принято подразделять на следующие группы:

- *электрохимические;*
- *спектральные;*
- *хроматографические;*
- *радиометрические;*
- *масс-спектрометрические.*

Электрохимические методы. К электрохимической группе методов анализа относятся:

1) *электрогравиметрический анализ* — выделение из растворов электролитов веществ, осаждающихся на электродах при прохождении через раствор постоянного электрического тока.

Разновидностью электрогравиметрического анализа является метод внутреннего электролиза, основанный на использовании электрического тока, возникающего при погружении в анализируемый раствор двух электродов, составляющих гальваническую пару. Выделяющееся на электродах вещество взвешивается, и по массе осадка судят о содержании его в растворе;

- 2) *кондуктометрия* - измерение электропроводности анализируемых растворов, изменяющейся в результате химических реакций и зависящей от свойств электролита, его температуры и концентрации растворенного вещества;
- 3) *потенциометрия* - измерение изменяющегося в результате химической реакции потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор. Величина потенциала электрода зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе при других постоянных условиях измерения;

4) *вольтамперометрия* - измерение силы тока, изменяющейся в зависимости от напряжения в процессе электролиза, в условиях, когда один из электродов имеет очень малую поверхность. При полярографических измерениях таким электродом являются капли ртути, вытекающие из очень тонкого отверстия капиллярной трубки, а также платиновый, графитовый, серебряный и другие электроды;

5) *кулонометрия* - измерение количества электричества, израсходованного на электролиз определенного количества вещества.

Спектральные (оптические) методы. Спектральные методы анализа основаны на изучении спектров излучения, поглощения и рассеивания. К этой группе относятся:

1) *эмиссионный спектральный анализ* - изучение эмиссионных спектров элементов анализируемого вещества. Этот метод дает возможность определить элементарный состав вещества;

2) *абсорбционный спектральный анализ* - изучение спектров поглощения исследуемого вещества. Различают исследования в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра.

Абсорбционный спектральный анализ включает методы:

- спектрофотометрический;
- колориметрический.

Спектрофотометрия - определение спектра поглощения или измерения светопоглощения при строго определенной длине волны, которая соответствует максимуму кривой поглощения данного исследуемого вещества.

Колориметрия - сравнение интенсивностей окрасок исследуемого окрашенного раствора и стандартного окрашенного раствора строго определенной концентрации.

К оптическим методам анализа также относятся:

- *турбидиметрия* - измерение количества света, поглощаемого неокрашенной суспензией;
- *нефелометрия* - использование явлений отражения или рассеивания света окрашенными или неокрашенными частицами взвешенного в растворе осадка;
- *люминисцентный, или флуоресцентный, анализ*, основанный на флуоресценции веществ, облученных ультрафиолетовым светом, и измерении интенсивности излучаемого ими видимого света;
- *фотометрия пламени* - распыление анализируемого раствора в пламени, выделение характерной для данного элемента световой волны и измерение интенсивности излучения.

Хроматографические методы. Хроматографические методы количественного анализа основаны на избирательном поглощении (адсорбции) отдельных компонентов анализируемой смеси различными адсорбентами. Они широко применяются для разделения близких по составу и свойствам неорганических и органических веществ.

Радиометрические методы. Радиометрические методы анализа основаны на измерении излучений, испускаемых радиоактивными элементами. Радиометрические методы отличаются очень высокой чувствительностью.

Различают следующие радиометрические методы:

- *метод изотопного разбавления;*
- *радиоактивационный анализ.*

Масс-спектрометрические методы. Масс-спектрометрические методы анализа основаны на определении отдельных ионизированных атомов, молекул и радикалов посредством разделения потоков ионов, содержащих частицы с разным отношением массы к заряду в результате комбинированного действия электрического и магнитного полей. Масс-спектрометрия позволяет выполнять количественные определения различных элементов методом изотопного разбавления с использованием стабильных изотопов.

В последнее время наряду с рассмотренными физическими и физико-химическими методами анализа применяются и другие методы:

- *метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)*, основанный на использовании явления резонансного поглощения электромагнитных волн частицами в постоянном магнитном поле. Успешно применяется для измерения концентрации парамагнитных веществ, исследования окислительно-восстановительных процессов, изучения химической кинетики и механизма химических реакций;

- метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основан на использовании резонансного поглощения электромагнитных волн исследуемым веществом в постоянном магнитном поле, обусловленного ядерным магнетизмом. Метод ЯМР применяется для исследования комплексных соединений, состояния ионов в растворе, для изучения химической кинетики.

Широкое применение находят модифицированные рентгеновские методы, методы электронной микроскопии, ультразвуковые методы.

Перечисленные методы используются не только для анализа и исследования различных природных и теоретических объектов, но и для изучения разнообразных реакций и процессов. Развитию таких методов в значительной мере способствовал прогресс в области химической технологии производства важнейших специальных материалов, атомной энергетики, космонавтики, биологии, биохимии, контроля качества природной среды.

Таблица 1. Методы анализа основных ингредиентов

Метод	SO ₂	CO	C _x H _y	NO	NO ₂	CH ₄	H ₂ S
Спектральные							
Спектральный (абсорбционный) недисперсионный	+	+	+	+	+	+	
Фотоколориметрический	+	+		+	+		
Спектрофотометрический (дисперсионный)	+	+	+	+	+	+	
Электрохимические							
Кондуктометрические	+						
Кулонометрические	+	+		+			
Хемилюминесцентный				+	+		
Пламенно–ионизационный			+			+	
Пламенно-фотометрический	+						+
Флуоресцентный	+	+					
Хроматографический	+	+	+			+	

Спектральные методы. Спектральный недисперсионный (абсорбционный) метод основан на том, что вещества, молекулы которых состоят из атомов различных видов, могут определяться по измерению спектров поглощения в ультрафиолетовой (УФ), видимой и инфракрасной (ИК) областях. В современных анализаторах для выделения нужной спектральной области используют обычно недисперсионные методы, т.е. без разложения излучения в спектр. Недисперсионный ИК-метод (фотометр) позволяет определять концентрации оксида углерода, углеводородов, оксидов азота, сернистого ангидрида и т.д.

Фотоколориметрические методы анализа - одна из разновидностей абсорбционного оптического анализа, т.е. анализа по поглощению излучения определяемого вещества. Принцип действия фотоколориметрических газоанализаторов основан на измерении интенсивности окраски цветного соединения, образующегося при взаимодействии определяемого компонента газовой смеси со вспомогательным реактивом в зависимости от среды, где происходит эта реакция, фотоколориметры делятся на жидкостные и ленточные. Существенными недостатками ленточных фотоколориметров являются большая погрешность, вызванная неравномерностью пропитки ленты и ее старением, а также сильная зависимость показаний от температуры. Поэтому ленточные фотоколориметры применяют в основном, как индикаторы и сигнализаторы наличия в воздухе токсичных веществ.

В жидкостных фотоколориметрах анализируемый воздух пропускают через раствор вспомогательного реагента. В результате воздействия этого реагента с исследуемыми загрязнителями в растворе образуется окрашенное соединение. Интенсивность окрашивания пропорциональна концентрации определяемого компонента в воздухе и измеряется фильтровым фотометром.

Спектрофотометрический (дисперсионный) метод. Принцип их действия основан на сравнении поглощения двух монохроматических пучков. Один из этих лучков проходит через исследуемый образец, другой - через эталон. В качестве диспергирующего элемента, разлагающего излучение в спектр, могут быть использованы призмы, решетки и интерферометры.

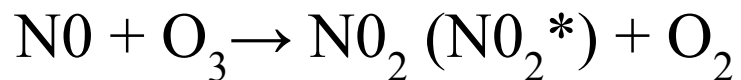
Электрохимические методы подразделяются на кондуктометрические и кулонометрические.

Кондуктометрические приборы работают по принципу поглощения анализируемого компонента газовой смеси соответствующим раствором и измерения электропроводности раствора. В зависимости от состава вспомогательного раствора и геометрии ячейки кондуктометрические газоанализаторы могут измерять такие газы, как оксиды серы, аммиак и т.д.

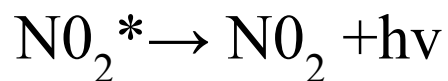
Для определения оксидов азота и других газов применяются кулонометрические газоанализаторы, в которых ток электродной реакции окисления (восстановления) определяемого компонента несет информацию о его концентрации. Метод очень чувствителен, что требует предварительной обработки газовой смеси и периодичной замены реактивов.

Электрохимические газоанализаторы отличаются сравнительной простотой, низкой чувствительностью к механическим воздействиям, малыми габаритами и массой, незначительным энергопотреблением.

Хемилюминесцентный метод. Хемилюминесцентные приборы газового анализа применяются, в основном, для анализа оксидов азота и озона. В основу метода положено свойство оксида азота при взаимодействии с атомарным кислородом или озоном выделять квант света.



Возбужденная молекула NO_2^* (образуется 5 — 10% от общего количества молекул NO_2) отдает избыток энергии в виде излучения (в диапазоне волн длиной 600 — 2400 нм, с максимумом при 1200 нм)



В результате взаимодействия анализируемой газовой смеси происходит реакция окисления с выделением света, который регистрируется высокочувствительным фотоумножителем. Интенсивность излучения, измеряемого фотоумножителем, пропорциональна концентрации оксидов азота. Озон получают в генераторах в результате воздействия тлеющего разряда или ультрафиолетового излучения на кислородсодержащую смесь (воздух).

Пламенно-ионизационные газоанализаторы используются для измерения суммарной концентрации углеводородов различных классов, контроль которых избирательными методами анализа весьма сложен. Они обеспечивают надежное измерение; отличаются высокой чувствительностью и малой инерционностью. Позволяют отдельно определять содержание метана и реакционноспособных углеводородов, образующих в атмосфере фотохимический смог.

Метод основан на ионизации углеводородов в водородном пламени. В чистом водородном пламени содержание ионов незначительно. При введении углеводородов в пламя количество образующихся ионов значительно возрастает и под действием приложенного электрического поля между коллектором и горелкой возникает ионизационный ток, пропорциональный содержанию углеводородов.

Пламенно-фотометрический метод используется при определении соединений серы и водорода. В водородном пламени различные сернистые соединения восстанавливаются до атомарной серы, а затем происходит образование молекул серы, Часть из которых возбуждена. Излучение люминесценции лежит в области 350 - 450 нм. Так как в рекомбинации участвуют два атома серы, интенсивность пропорциональна квадрату концентрации атомов серы в анализируемом газе. Чувствительность метода порядка миллионных долей. Анализаторы весьма избирательны по отношению к серосодержащим веществам, но реагируют одинаково на новые соединения серы, т.е. измеряют полное содержание серы в пробе. Определение двуокиси серы в окружающем воздухе пламенно-фотометрическим методом возможно потому, что концентрации других сернистых соединений на порядок или два меньше, чем SO_2 и мешающее их влияние невелико.

Флуоресцентный метод успешно используется для анализа диоксида серы и сероводорода. Явление флуоресценции заключается в способности определенных веществ излучать свет под воздействием излучения источника возбуждения.

Интенсивность излучения, пропорциональная содержанию SO_2 , регистрируется фотоумножителем. Включение в состав прибора конвертора, обеспечивающего каталитическое окисление сероводорода до диоксида серы, позволяет создать аппаратуру для одновременного контроля в газовой смеси этих веществ.

Преимущество указанного метода по сравнению с методом пламенной фотометрии в отсутствии вспомогательных газов.

Чтобы сохранить летучие компоненты, пробу хранят в закрытой емкости при пониженной температуре и не открывают емкость на долгое время. Пробу после отбора следует анализировать по возможности быстро, чтобы предотвратить потерю серы в пробе или загрязнение пробы при контакте с контейнером для образца.

Образец топлива впрыскивают непосредственно в камеру детектора УФ-флуоресценции, после чего он поступает в трубку для сжигания, где при температуре от 1000 °С до 1100 °С в атмосфере, богатой кислородом, сера, присутствующая в образце, окисляется до двуокиси серы. Воду, образующуюся во время сжигания образца, удаляют, а полученные газы сгорания подвергают действию ультрафиолетового света (УФ-света). Двуокись серы, присутствующая в газах, поглощает энергию УФ-света и преобразуется в возбужденную двуокись серы.

Сигнал флуоресценции, излучаемый возбужденной двуокисью серы по мере того, как она возвращается в стабильное состояние, и регистрируемый трубкой фотоумножителя, соответствует содержанию серы в образце. Метод ультрафиолетовой флуоресценцией (УФ-флуоресценцией) позволяет определить концентрацию серы в диапазоне от 3 до 500 мг/кг.

Хроматографический метод. При хроматографическом разделении через хроматографическую колонку протекает газ-носитель, который вносит в нее анализируемую пробу. Разделение происходит благодаря адсорбции отдельных компонентов на активных центрах адсорбента или их растворения в закрепленной жидкой фазе (в случае газожидкостной хроматографии). Если на вход колонке подать смесь компонентов с различными физическими свойствами, то на выходе из нее смесь разделяется на отдельные зоны компонентов и можно зафиксировать эти зоны при помощи детектора пламенно-ионизационного, пламенно-фотометрического, электронного захвата детектора по теплопроводности и т.д.

Гравиметрический (весовой) метод — традиционный метод определения концентрации твердых частиц в газовых смесях, связанный с отбором пробы, пропусканием ее через фильтр, взвешиванием фильтра или определением его степени черноты по эталону.

При использовании этого метода отбирают пробу запыленного воздуха, измеряют ее объем, отделяют пыль от воздуха и взвешивают ее. При этом очень важно измерить объем отобранного воздуха. Для этого используют стеклянные диафрагмы (реометры). Если скорость прокачки воздуха не превышает 2-3 м³ в 1 ч, то применяют ротаметры, газовые счетчики, дроссельные приборы - диафрагмы и т.д. (последние при объемах воздуха 10- 100 м³ в 1 ч).

Полная характеристика запыленности воздуха будет в том случае, если данные о массе пыли в воздухе будут дополнены данными об ее дисперсном составе. В результате применения счетного метода может быть определено общее число пылевых частиц в единице объема воздуха, а также соотношение частиц разного размера. Применение счетного метода основано обычно на микроскопических методах исследования пыли.