Методы и приборы контроля окружающей среды

Лекция №2

Тема: **Воздух как один из объектов анализа:** атмосферный воздух и воздух рабочей зоны. Основные загрязнители воздуха и их источники. Классификация загрязнителей воздуха. Химические реакции загрязнителей воздуха в атмосфере. Особенности и методы анализа воздуха.

Калимолдина Л.М– к.т.н., сениор-лектор, кафедры ХХТиЭ,/ФПТ (29.04.2024г)

Атмосферный воздух. Более 99,9% сухого атмосферного воздуха состоит из азота, кислорода и аргона и лишь около 0,1 % приходится на долю диоксида углерода, криптона, неона, гелия, ксенона и водорода. Однако даже в чистом воздухе содержатся следовые количества (от 0,003 до 0,25 мг/м^3) оксида углерода, озона, оксидов азота и аммиака, а также 0,5 – 1,5 мг/м^3 водорода и метана. Присутствие небольших количеств этих газов в воздухе объясняется существованием свободного озона в верхних слоях атмосферы, а также процессами гниения и разложения (аммиак, метан, оксиды углерода и азота) или атмосферными явлениями (диоксид азота). *Все другие соединения (твердые, жидкие и газообразные вещества, изменяющие естественный состав атмосферы), попадающие в воздух из различных источников (в основном антропогенного происхождения), классифицируются как* ***загрязнители***. К ним относят оксиды углерода, серы и азота, углеводороды, различные оксиданты, аэрозоли металлов, твердые частицы (пыль, сажа, органические аэрозоли) и радиоактивные вещества.

Воздух рабочей зоны. Степень загрязнения воздуха производственных помещений зависит от типа производства и отрасли промышленности (цех завода, шахта, рудник и т. п.), особенностей технологического процесса, оборудования и планировки помещения, системы вентиляции и свойств используемого сырья.

Для воздуха рабочей зоны установлены ПДК более чем для 800 различных химических веществ, и число это непрерывно растет. Всего в нашей стране нормировано содержание в воздухе, воде и почве более 1200 токсичных соединений, в том числе пестицидов и аэрозолей фиброгенного действия.

Основные загрязнители воздуха и их источники. Главный вклад в загрязнение воздушного бассейна вносит промышленность, особенно в местах ее концентрации. Основными источниками индустриальных загрязнений воздуха являются тепловые электростанции (ТЭС), работающие на каменном угле и выбрасывающие в атмосферу сажу, золу и диоксид серы; металлургические заводы, выбросы которых содержат сажу, пыль, оксид железа и диоксид серы, а иногда и фториды; цементные заводы – источники огромного количества пыли. Крупные предприятия по производству продукции неорганической химии загрязняют атмосферу, в зависимости от технологического процесса, самыми различными по составу газами (диоксид серы, тетрафторид кремния, фтороводород, оксиды азота, хлор, озон). Заводы по производству целлюлозы, очистке нефти, отличаются выбросами в атмосферу дурнопахнущих газообразных отходов (одорантов). Предприятия нефтехимии (нефтеперегонные заводы, переработка нефти, органический синтез) служат источником поступления в воздух углеводородов и органических соединений других классов (амины, меркаптаны, сульфиды, альдегиды, кетоны, спирты, кислоты, хлоруглеводороды и др.). Кроме того, все промышленные предприятия располагают собственными отопительными и энергетическими системами, и отходящие газы которых также загрязняют воздух.

Загрязнение атмосферного воздуха предприятиями химической промышленности, обусловлено следующими причинами:

- неполный выход продукции (неполнота протекания реакции, потери конечного продукта и др.);
- выброс в атмосферу примесей и загрязнений при переработке сырья

(фтористых соединений из природных фосфатов и руд, диоксида серы и сероводорода из природного газа, сырой нефти и каменного угля, мышьяка и селена из серного колчедана при производстве серной кислоты и т. д.);

- потери веществ, используемых в производственных процессах, например летучих органических растворителей, сероуглерода и сероводорода при изготовлении искусственного шелка и вискозы; оксидов азота при камерном и башенном способах производства серной кислоты; соединений фтора при производстве алюминия и др.;
- попадание в воздухе пахучих веществ и продуктов окисления и деструкции в результате процессов термоокислительной деструкции, нагревания или сушки (производство продуктов питания, мыла, клея и изделии из дерева, окраска автомобилей, синтез и переработка полимерных материалов, производство растворителей и др.).

Весьма существенную роль в загрязнении воздуха крупных городов играют отработавшие газы автомобилей, а также процессы испарения топлива. Выхлопные газы, содержащие реакционноспособные олефиновые углеводороды и оксиды азота, могут под действием солнечной радиации вступать в фотохимические реакции в атмосфере, приводящие к образованию токсичного смога.

Стационарные источники промышленного происхождения (дымовые газы, отходящие газы плавильных печей металлургического производства, установок каталитического крекинга, отходящие газы ТЭС и других энергетических комплексов) и извержение вулканов загрязняют атмосферу углеводородами.

Классификация загрязнителей воздуха. В зависимости от источника и механизма образования различают *первичные и вторичные загрязнители воздуха*. Первые представляют собой химические вещества, попадающие непосредственно в воздух из стационарных или подвижных источников. Вторичные образуются в результате взаимодействия в атмосфере первичных загрязнителей между собой и с присутствующими в воздухе веществами (кислород, озон, аммиак, вода) под

действием ультрафиолетового излучения. С учетом токсичности и потенциальной опасности загрязнителей, их распространенности и источников эмиссии они были разделены условно на несколько групп:

- основные (критериальные) загрязнители атмосферы – оксид углерода, диоксид серы, оксиды азота, углеводороды, твердые частицы и фотохимические оксиданты;
- полициклические ароматические углеводороды (ПАУ);
- следы элементов (в основном металлы);
- постоянные газы (диоксид углерода, фторхлорметаны и др.);
- пестициды;
- абразивные твердые частицы (кварц, асбест и др.);
- разнообразные загрязнители, оказывающие многостороннее действие на организм, (нитрозамины, озон, полихлорированные бифенилы (ПХБ), сульфаты, нитраты, альдегиды, кетоны и др).

Все критериальные загрязнители относятся к первичным загрязнителям атмосферы.

Химические реакции загрязнителей воздуха в атмосфере. Попадая в атмосферу, большинство токсичных химических соединений претерпевает серьезные изменения под действием УФ-радиации, влаги, озона и кислорода воздуха. Продукты этих реакций, а также исходные соединения (первичные загрязнители) взаимодействуют между собой, образуя иногда еще более токсичные и опасные соединения (вторичные загрязнители).

Химические превращения в верхних слоях атмосферы начинаются с поглощения солнечной ультрафиолетовой радиации молекулами O_2. Происходит разрыв химических связей, образуются озон O_3 и атомы кислорода O. В естественных условиях оксид азота NO, выделяемый промышленными предприятиями и транспортом, попадает в стратосферу и при его взаимодействии с O и O_3 происходит важная для понимания сути процессов цепная химическая реакция:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2;$$
$$NO_2 + O' \rightarrow NO + O_2$$

Реакции NO с озоном и атомарным кислородом составляют «каталитический цикл», в котором O и O_2 являются своеобразными катализаторами. Ни одно из этих веществ не расходуется, поскольку каждое из них регенерируется в ходе процесса. Каждый цикл вызывает общий эффект поглощения одного атома кислорода и разрушения одной молекулы озона (совокупно называемые «свободный кислород»). Этот каталитический цикл является основным механизмом разрушения озона в стратосфере:

$$O' + O_2 \rightarrow 2\ O_2$$

Около 90 % озона находится в стратосфере. Разрушительное действие хлорфторуглеродных соединений (ХФУ) на стратосферный озон было открыто в 1974 г. американскими учеными - специалистами в области химии атмосферы Ш. Роулендом и М. Молина (в 1996 г. за открытия в этой области им присуждена Нобелевская премия). С тех пор не раз предпринимались попытки ограничить

выброс ХФУ в атмосферу и, тем не менее, сейчас во всем мире ежегодно производится около миллиона тонн газообразных веществ, способных разрушить озонный слой.

Постепенно ХФУ поднимаются в верхний слой атмосферы и разрушают озонный слой – щит атмосферы, спасающий от УФ-излучения.

ХФУ – высокостабильные соединения и поскольку они не поглощают солнечное излучение с большой длиной волны, они не могут подвергнуться его воздействию в нижних слоях атмосферы. Но, преодолев защитный слой, поднимаются вверх по атмосфере и коротковолновое излучение высвобождает из них атомы свободного хлора. Свободные атомы хлора затем вступают в реакцию с озоном:

$$C1 + O_3 = ClO + O_2,$$
$$ClO + O = C1 + O_2.$$

Таким образом, разложение ХФУ солнечным излучением создает каталитическую цепную реакцию, согласно которой один атом хлора способен разрушить до 100 000 молекул озона.

Примером превращения загрязнителей с образованием еще более токсичных веществ может служить взаимодействие оксидов азота с олефинами, алкилбензолами и альдегидами под влиянием УФ-радиации, приводящее к образованию в атмосфере токсичных веществ группы ПАН:

$$NO_2 + \text{УФ-радиация (340 нм)} \rightarrow NO + O$$
$$O + O_2 = O_3 \text{ и } O + \text{углеводороды (HC)} = HCO\cdot$$
$$HCO\cdot + O_2 \rightarrow RCO_3\cdot \xrightarrow{O_2} RCO_2\cdot + O_3$$
$$RCO_2\cdot \xrightarrow{NO_2} R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - ONO_2 \text{ (ПАН)}$$

Эта чрезвычайно важная фотохимическая реакция, в которую особенно легко вступают реакционноспособные олефины (этилен, 2-метил-бутен-2, цис-бутен-2 и др.), приводят к возникновению токсичных фотооксидантов – родоначальников смога.

Фотохимические реакции не единственные в атмосфере. Там происходят многочисленные превращения с участием десятков тысяч химических соединений, течение которых ускоряется радиацией (солнечная радиация, космическое и радиоактивное излучения), а также каталитическими свойствами присутствующих в воздухе твердых частиц и следов тяжелых металлов. Значительные изменения претерпевают попадающие в воздух диоксид серы и сероводород, галогены и межгалогенные соединения, оксиды азота и аммиак, альдегиды и амины, сульфиды и меркаптаны, нитросоединения и олефины, полиядерные ароматические углеводороды и пестициды.

Особенности и методы анализа воздуха.

Загрязненный воздух является одним из наиболее трудных объектов анализа. И объясняется следующими причинами:

- атмосфера и воздух рабочей зоны является многокомпонентной смесью загрязнителей;
- концентрации вредных веществ находятся на уровне следовых количеств или микропримесей – в интервале 10^{-4} – 10^{-7} % и ниже;
- загрязненный воздух представляет собой неустойчивую систему вследствие постоянного изменения метеоусловий и химического взаимодействия загрязнителей;
- значительные трудности встречает анализ микропримесей неустойчивых, легкогидролизующихся и реакционноспособных загрязнителей, а также твердых частиц и аэрозолей.

Поэтому для таких анализов необходимы селективные, высокочувствительные, аналитические методы, обладающие высокой разрешающей способностью и позволяющие проводить экспрессное определение загрязнителей.

Целью анализа воздушных загрязнений является получение полной информации о качественном и количественном составе загрязненного воздуха и его изменении, необходимой для прогнозирования степени загрязнения воздуха, выполнения мероприятий по охране окружающей среды, гигиенических и токсикологических исследований.

Основная литература: 1[9 – 23]

Дополнительная литература: 6[76– 86]

Контрольные вопросы:

1) Назовите основные загрязнители атмосферы
2) Как можно классифицировать антропогенные загрязнения атмосферного воздуха?
3) Какие химические реакции происходят в верхних слоях атмосферы?
4) Какие вещества содержатся в выхлопных газах автотранспорта? 5) Как их обезвреживают?