Методы и приборы контроля окружающей среды

Лекция №4

Тема: **Подготовка проб к анализу** Адсорбция примесей Сорбенты: активный уголь, силикагель, молекулярные сита, пористые полимерные сорбенты Сорбционные устройства для отбора веществ на твердые сорбенты. Улавливание твердых частиц и аэрозолейДесорбция примесей из сорбента.

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

Адсорбция примесей. Сорбция на твердых сорбентах– основной способ отбора проб, сочетающийся с концентрированием микропримесей токсичных веществ из загрязненного воздуха. Техника пробоотбора на сорбенты заключается в аспирировании больших объемов воздуха через слой сорбента с высокоразвитой поверхностью и последующем извлечении сконцентрированных примесей при нагревании ловушки (газовая хроматография) или с помощью растворителей – экстрагентов (спектральные, хроматографические, электрохимические методы анализа).

Типичными трубками с твердыми сорбентами, используемыми для пробоотбора в атмосфере и на рабочем месте, являются *концентрационные трубки* с активным углем, наиболее дешевые и эффективные пробоотборные устройства.

Трубку с сорбентом в процессе пробоотбора помещают непосредственно в зоне дыхания работающих, и ее выход соединяют с персональным пробоотборным аспиратором, обычно представляющим собой миниатюрный насос, укрепляемый на груди работающего. При этом за определенный отрезок времени через трубку пропускают известный объем воздуха.

В качестве сорбентов для заполнения пробоотборных трубок применяют различные угли, силикагели и многочисленные пористые полимеры, позволяющие извлекать примеси загрязнителей воздуха, а затем достаточно полно (не менее чем на 75—80%) десорбировать их из концентрационной трубки растворителем или, применяя метод термодесорбции.

Сорбенты для концентрирования примесей из воздуха должны удовлетворять следующим требованиям:

- эффективно улавливать из воздуха низкие концентрации загрязнителей и сохранять их до анализа;
- иметь достаточно большую сорбционную емкость;
- не взаимодействовать с загрязнителями при хранении пробы;
- эффективно сорбировать загрязнители в присутствии других примесей;
- не выделять веществ, приводящих к появлению «ложных» загрязнений.

Достоинствами метода являются также сохранность пробы при хранении и транспортировке, простота и дешевизна.

Сорбенты: силикагель, молекулярные сита, активный уголь, пористые полимерные сорбенты.

В качестве сорбентов применяют, силикагели, молекулярные сита, активный уголь, пористые полимерные сорбенты и другие вещества, т.е. сорбенты с активной поверхностью. Кроме того, используют наполнители хроматографических колонок.

Твердые сорбенты, применяемые для отбора проб воздуха, должны обладать механической прочностью, иметь небольшое сродство к водяным парам, легко активироваться, иметь максимальную сорбционную способность по отношению к анализируемым веществам, а при анализе легко десорбировать поглощенное вещество, иметь однородную структуру поверхности.

Сорбционно-десорбционные свойства сорбента определяются не только полярностью его поверхности, но и эффективным радиусом пор и их формой. Поры с эффективным радиусом менее 2 нм называют *микропорами*. Они играют для пробоотбора наиболее существенную роль, а их объем, выраженный в $см^3/г$ сорбента, определяет его сорбционную способность. У сорбентов с очень малой сорбционной способностью общий объем микропор составляет менее 0,1 $см^3/г$, а самые эффективные сорбенты имеют общий объем пор 0,5 - 0,6 $см^3/г$. Объем промежуточных пор сорбента с радиусом меньше 100 нм и макропор меньше 200 нм не является значимым для сорбентов, предназначенных для пробоотбора. При очень низких концентрациях паров и газов химических веществ в воздухе рабочей зоны адсорбция осуществляется преимущественно адсорбционными центрами в микропорах.

Для анализа промышленного воздуха применяют три группы твердых адсорбентов, однако ни один из сорбентов не является универсальным.

Первая группа представляет собой гидрофильные неорганические материалы типа *силикагелей и молекулярных сит.*

Вторая группа – гидрофобные неорганические материалы – *активные угли*.

К третьей группе относят синтетические макропористые органические материалы с высокой степенью гидрофобности и небольшой удельной поверхностью – это *пористые полимеры*, например хромосорбы, порапаки и др.

Силикагели. Силикагели ($SiO_2 \cdot x\ H_2O$) представляет собой гидрофильные сорбенты с высокоразвитой капиллярной структурой геля. Содержание воды в нем около 5% (масс.). Вода является частью структуры геля и связана с атомами кремния в форме активных гидроксильных групп. Адсорбционная способность силикагеля обусловлена наличием на его поверхности силанольных групп Si – OH, способных к образованию водородных связей с молекулами сорбата. На адсорбционные свойства большое влияние оказывает структура сорбента. Микропористые сорбенты имеют большую удельную поверхность – от 600 до 800 $м^2/г$, макропористые – от 120 до 500 $м^2/г$.

Силикагели предназначены для адсорбции из воздуха паров полярных органических соединений, веществ с гидроксильными группами и других кислородсодержащих соединений. Ненасыщенные соединения обычно сорбируются лучше, чем их насыщенные производные.

Способность силикагеля катализировать некоторые реакции (дегидратации, конденсации, полимеризации) ограничивает срок хранения отобранных проб.

Молекулярные сита. Молекулярные сита или цеолиты – синтетические сорбенты со строго определенным размером пор в кристаллической решетке

Они состоят из кремний-алюмо-кислородных кубооктаэдров, имеющих формулу $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot n\ SiO_2 \cdot H_2O$.

Молекулярные сита адсорбируют практически все вещества, молекулы которых меньше или одинаковы с диаметром пор сита. Молекулы с несколько большим диаметром поглощаются частично, и сорбция их протекает значительно медленнее.

Широкому применению молекулярных сит для отбора проб воздуха препятствует высокая сорбируемость водяных паров, которые вытесняют сорбированные неполярные соединения.

Активный уголь. Угли являются неполярными сорбентами с сильно развитой пористой структурой. Имеют поры различного диаметра: микропоры (1 – 2 нм), поры переходного диаметра (5–50 нм) и макропоры (>100 нм). Для ад-сорбции химических веществ из газовой среды используют угли с максимально развитой поверхностью микропор и малым количеством пор переходного размера.

Угли получают путем карбонизации природных материалов (дерева, косточек, скорлупы, а также синтетических материалов фенолоформальдегидных смол и поливинилиденхлоридов. При карбонизации углеродных материалов образуется продукт с очень низкой сорбционной способностью, удельная поверхность которого составляет несколько квадратных метров на 1 г сорбента. Для повышения сорбционной способности угли активируют водяным паром или диоксидом углерода. В процессе активации поверхность освобождается от дегтя и частично от аморфного углерода, в результате чего сильно увеличивается его пористая поверхность.

Активные угли избирательно поглощают углеводороды и их производные ароматические соединения, слабее – низшие алифатические спирты, карбоновые кислоты, сложные эфиры. Сорбционная способность активных углей снижается в присутствии водяных паров.

Вышеуказанные сорбенты (силикагель, уголь, молекулярные сита) эффективно сорбируют вредные вещества из воздуха на 80—100%.

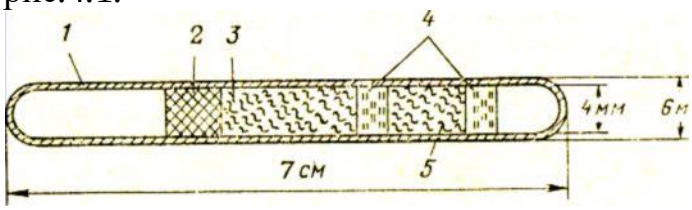
Полимерные пористые сорбенты. В условиях повышенной влажности применение активного угля и силикагеля для отбора проб становится практически невозможным. В этом случае рекомендуется применять полимерные пористые сорбенты, такие как порапаки, хромосорбы, полисорбы, те-накс и др.

Пористые полимеры представляют собой синтетические сорбенты с регулируемой неоднородной структурой. Возможность управления структурой (объемом и размерами пор, удельной поверхностью пористых полимеров) позволяет получить набор сорбентов с различными свойствами, отвечающими задачам исследования. Полимерные сорбенты характеризуются термической и химической стабильностью, механической прочностью. В зависимости от условий получения различают неполярные и полярные сорбенты. В отличие от неполярных сорбентов полярные содержат активные функциональные группы, избиратель-но сорбирующие полярные молекулы.

Большим преимуществом пористых полимерных сорбентов и, в первую очередь, порапаков является относительно низкая поглощаемость водяных паров. Самую высокую термическую устойчивость имеет тенакс (500°С). В связи с этим он преимущественно рекомендуется для сорбции высококипящих хи-мических соединений с последующей их термодесорбцией.

Сорбционные устройства для отбора веществ на твердые сорбенты Для отбора химических веществ из воздуха используют различные типы сорбционных устройств (коллекторы). Они различаются материалом, из которого изготовлены, формой и размером. Для изготовления коллекторов следует использовать материалы, которые не сорбируют химические вещества. Так, для отбора высокополярных соединений рекомендуется применять коллекторы из нержавеющей стали, тефлона, полированного алюминия, стекла пирекс.

Для пробоотбора предложены стандартные трубки, конструкция и размеры которых показаны на рис.4.1.



1 – стеклянная трубка; 2 – тампон из стекловолокна; 3 – фронтальная секция со 100 мг активного угля; 4 – пробки из пенополиуретана; 5 – задняя секция с 50 кг активного угля.

Рисунок 4.1 – Концентрационная трубка с активным углем для отбора загрязнений воздуха

Размеры и конструкции пробоотборной трубки, а также количество заполняющего ее сорбента зависят от природы сорбента, поставленной задачами и исследуемых концентраций (атмосфера или воздух рабочей зоны).

Стеклянная трубка, предназначенная для заполнения активным углем, длиной 7 см и внутренним диаметром 4 мм запаяна до анализа. Наполнитель трубки состоит из двух секций, первая из которых содержит 100 мг угля, а вто-рая – 50 мг и служит для обнаружения проскока. Перед первой секцией (100 мг) расположена пробка из силанизированного стекловолокна. Две секции с углем разделяет пространство 2 мм, заполненное пенополиуретаном. Пробка из поли-уретана толщиной 3 мм расположена также позади второй секции. Для пробоотбора применяют трубки различных конструкций, том числе и с одним слоем угля, масса которого может достигать 400 – 700 мг. Такие трубки используют для концентрирования из воздуха примесей многокомпонентных смесей загрязнителей. Количество сорбента может быть увеличено для повышения мощности трубки (сорбционной емкости), а увеличение внутреннего диаметра можно использовать для снижения давления (сопротивления потоку воздуха) и достижения более высоких скоростей пробоотбора.

Улавливание твердых частиц и аэрозолей. Для улавливания из- воздуха высокодисперсных аэрозолей – дымов, туманов, пыли – применяют различные фильтрующие волокнистые материалы, из которых наибольшей задерживающей способностью, даже для частиц размером 0,5 – 1 нм, обладают

фильтры с синей и белой лентой. Фильтры в виде диска закладывают в металлический или плексигласовый патрон (рис.4.2).

В качестве основы для изготовления таких фильтров использован тонковолокнистый фильтрующий материал ФП (фильтр Петрянова) и мелкоизмельченный сорбент, который вводят во внутренние слои материала. Сорбентами могут служить различные марки активного угля, измельченный силикагель марки КСК и цеолиты марки NaX-13X. Эти сорбенты имеют большую удельную поверхность, химически инертны и обладают высокими адсорбционными свойствами. Фильтры могут быть использованы при температуре окружающей среды от – 200 до +150°С и скорости аспирации до 40 л/мин (фильтры АФА-ВП-20).

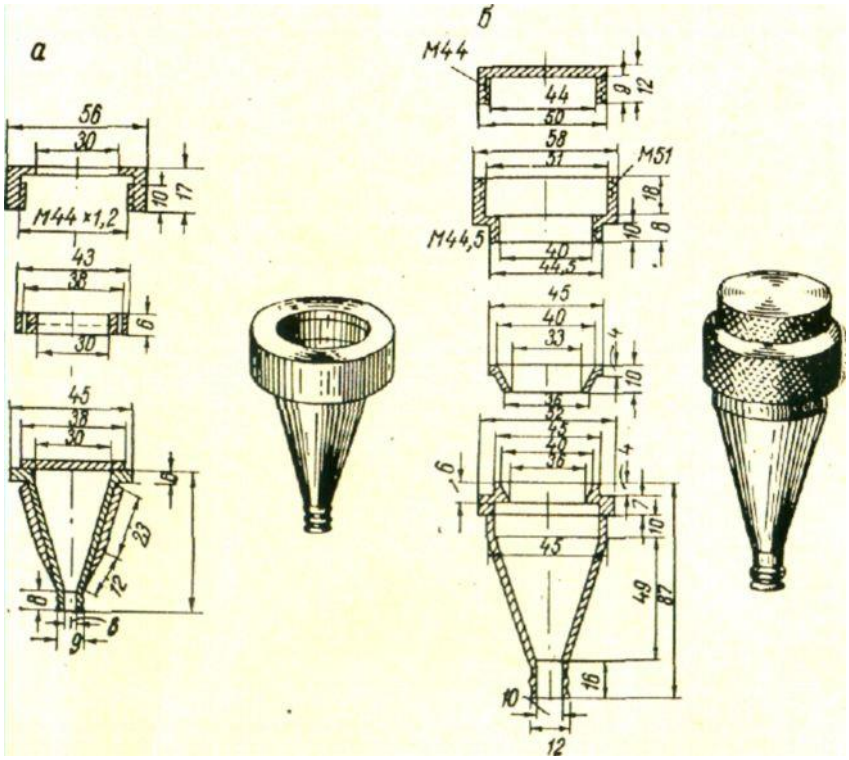


Рисунок 4.2 – Плексигласовый (а) и металлический (в) патроны для фильтров.

С помощью фильтров, через которые со скоростью около 1 $м^3$/ч пропускают несколько кубических метров воздуха, улавливают твердые частицы воздушной пыли и аэрозоли, содержащие различные органические вещества, ПАУ, полиароматические гетероциклические соединения, пестициды, ПХБ, неорганические соли и металлы. Для улавливания пыли таких элементов, как мышьяк, свинец, кадмий, хром, никель, селен, ванадий, тантал эффективны мембранные фильтры из нитрата или ацетата целлюлозы.

После отбора пробы воздуха, сконцентрированные на фильтрах загрязнения, растворяют в сильных кислотах или щелочах (неорганические соединения) или в органических растворителях (органические вещества). К

недостаткам этого метода следует отнести длительность процесса экстракции пробы.

Десорбция примесей из сорбента Десорбция является наиболее важным моментом сорбционно-десорбционного процесса извлечения примесей из воздуха Существует, по крайней мере пять методов десорбции примесей из адсорбционной трубки:

- экстракция растворителем;
- экстракция в аппарате Сокслета;
- термодесорбция;
- вакуумная десорбция;
- десорбция паром.

Экстракция растворителем. Этот метод очень прост по выполнению: адсорбент из трубки высыпают в измеренный объем растворителя и оставляют в закрытой колбе в течение времени, необходимого для полного извлечения примесей, после чего экстракт анализируют хроматографическим, спектральным или любым другим приемлемым методом. К недостаткам метода следует отнести разбавление пробы. Кроме того, теоретически эффективность десорбции не может быть 100%, хотя часто она приближается к этому значению. Метод экстракции растворителем широко используют для извлечения из сорбентов примесей органических и органических соединений. В качестве экстрагентов применяют сероуглерод, смесь углерода и метанола (95:5), бензиловый спирт, циклогексан, метиленхлорид и др.

Экстракция в аппарате Сокслета Этот процесс является вариантом экстракции растворителем, его чаще всего применяют для извлечения примесей из сорбентов и фильтров, предназначенных для улавливания из воздуха аэрозоля, твердых частиц и паров высокомолекулярных и высококипящих токсичных веществ, таких как ПАУ, ПХБ, пестициды и др. Этим способом извлекали пробу из хромосорба, пенополиуретана и из комбинированной ловушки из фильтра и трубки с активным углем.

Недостатком метода является длительность процесса экстракции, необходимого для полного извлечения ПАУ из твердых частиц сажи или ПХБ из пенополиуретана и др. Процесс экстракции в аппарате Сокслета может длиться 10—15 ч и более. Минимальное время экстракции с помощью наиболее эффективных растворителей (бензол, метанол и сероуглерод), необходимое для последующего количественного определения большинства органических веществ, составляет около 8 ч.

Термодесорбция. Преимущество термодесорбции перед экстракционным способом извлечения примесей из сорбента заключается в отсутствии разбавления пробы. Это позволяет повысить предел обнаружения примесей в воздухе почти в 200 раз по сравнению с таковым в методе экстракции пробы сероуглеродом, при котором из всего объема экстракта, равного 1 мл, берут для анализа аликвотную часть 5 мкл.

Метод часто используют для извлечения примесей из ловушек с хроматографическими сорбентами и пористыми полимерами, но очень редко дли

извлечения примесей из угля и других адсорбентов с высокоразвитой поверхностью.

Основная литература: 1[33 – 60, 90 – 95]
Дополнительная литература: 1[17 – 35]

Контрольные вопросы:
1) Как осуществляется отбор проб воздуха на твердые сорбенты?
2) Какие вещества используются в качестве сорбентов для отбора проб?
3) Какова конструкция фильтров?
4) Как осуществляется десорбция примесей из ловушек-концентраторов?
5) Какие используются растворители для десорбции примесей?