

Analýza složek životního prostředí C230P52N

Analytická chemie životního prostředí C260P69

Jana Suchánková

Ovzduší

- vzdušný obal Země – atmosféra
- ovzduší = troposféra, spodních 10 km
- většina škodlivin do 2 km

Znečištění

- lokální 1-10 km²
- regionální 100-1000 km² (reprezent. stanice)
- globální látky dlouhodobě stálé: aerosol, CO₂, halogenmethany

Některé škodliviny jsou v malých koncentracích přirozenou složkou ovzduší!!

Složení vzduchu (v/v)

78,09 % dusík
20,94 % kyslík makrokomponenty 99,96 %
0,93 % argon

mikrokomponenty (v/v)

315 ppm CO₂
18 ppm Ne
5,2 ppm He
1-2 ppm methan
<1 ppm CO, H₂S, NO₂

1 ppm (v/v) = 10⁻⁴ % (v/v)
= 1 cm³ v 1 m³ vzduchu

1 ppb (v/v) = 10⁻³ ppm =
10⁻⁷ % (v/v) = 1 mm³ v 1 m³

Vyjádření obsahu škodlivin

- ppm a ppb v anglosaské literatuře (25 °C; 101,3 kPa)
- česká norma:

hmotnostní koncentrace [mg m⁻³, µg m⁻³] za normálních podmínek (0 °C; 101,3 kPa)

$$\rho(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{j(\text{ppm}) \cdot M}{22,4} \quad \rho(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{j(\text{ppb}) \cdot M}{22,4}$$

pro libovolný tlak vzduchu p (kPa)

$$\rho(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{j(\text{ppm}) \cdot M \cdot p}{22,4 \cdot 101,3}$$

plyn nasycen vodní parou při teplotě T

$$\rho(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{j(\text{ppm}) \cdot M \cdot (p - p_w)}{22,4 \cdot 101,3}$$

(p-p_w) korekce na nasycený tlak vodní páry p_w (v kPa)

přebírání údajů: jiné standardní podmínky (např. USA 15,6 °C; plyn nasycený vodní parou; tlak 101,6 kPa)

Měření emisí: korekce na tlak a obsah vodní páry; měření objemu – korekce na teplotu

Imise: škodliviny rozptýlené a pozměněné reakcemi v ovzduší

Imisní limity IH

- stanoveny zákonem č. 350/2002 Sb. (IH, meze tolerance, cílové IH a dlouhodobé imisní cíle pro O₃, depoziční limity [293,15 K; 101,325 kPa])
- krátkodobé (aritmetický průměr 1 hod.)
- průměrné denní
- průměrné roční popř. zimní období
- osmihodinový limit
- doporučení Státního zdravotního ústavu
- nejvyšší přípustné koncentrace chemických škodlivin v pracovním ovzduší NPK-P

Látka IH	1 hod. [μg m ⁻³]	24 hod. [μg m ⁻³]	Roční [μg m ⁻³]	8 hod. [mg m ⁻³]
SO ₂	350	125	50	
Susp.část.		50	40	
NO ₂ , NO _x	200		40	
Pb			0,5	
CO				10
benzen			5	
Cd			5 [ng m ⁻³]	
NH ₃		100		
As			6 [ng m ⁻³]	
Ni			20 [ng m ⁻³]	
Hg			50 [ng m ⁻³]	
PAH benzo(a)pyren			1 [ng m ⁻³]	

Odběr vzorků ovzduší

- obtížný krok
- vzduch je **zředěný** aerosol (plyn, prachové částice, kapalná fáze-kapíčky, na povrchu částic)
- složky ve všech fázích aerosolu, přechod mezi nimi, vzájemné reakce → složení jednotlivých fází se neustále mění
- zvolit vhodnou metodu odběru vzorků
- série měření v různých místech a časech

Vzorkování emisí (komíny, potrubí)

- škodlivina ve vysoké koncentraci
- stálost koncentrace
- vzorkování na výstupu nebo uvnitř
- reprezentativní vzorek pro celý průřez
- zamezení ztrátám analyzované složky (kondenzace, adsorpce, chemické reakce)

Vzorkování imisí (volná krajina)

- vhodně zvolené vzorkovací body, jejich variace
- vzorkování po delší časovou periodu

- vliv: místo odběru, denní a roční doba, rychlost a směr větru, teplota vzduchu, relativní vlhkost, srážky, sluneční svit, rozptylové podmínky
- vhodně zvolený soubor měření
- informace o zatížení oblasti škodlivinami, překračování mezních hodnot, způsobu šíření škodlivin

Vzorkování pracovního ovzduší

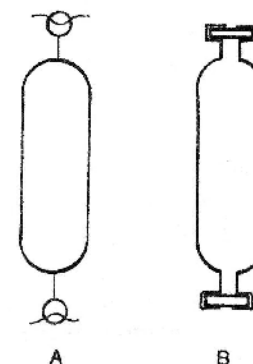
- umístění měřícího zařízení vůči zdroji kontamin.
- režim větrání a prováděných operací
- odběr v oblasti dýchací zóny pracovníků

Provedení odběru vzorku

VZORKOVNICE

- sklo, kov, plast, pokovený plast
- uzavření pomocí kohoutů či sept
- objem 0,1 až 10 litrů
- plnění: evakuovaná vzorkovnice x čerpadlo
- problémy: netěsnost, nečistoty, kondenzace vzdušné vlhkosti, interakce se stěnou a uzávěry

skleněné vzorkovnice s PTFE kohouty



PLASTOVÉ VAKY

- PVC, teflon, Tedlar (PVF), Mylar (PE)
- ochrana před světlem – Alu folie
- plnění: čerpadlo x roztažení x pneumaticky (umístění do skříňky, ze které se vyčerpá vzduch)
- nízká hmotnost, snadná kontrola plnění
- nevhodné pro opakované použití (omezené čištění, absorpce do stěn, propouštění stopových složek vzduchu)

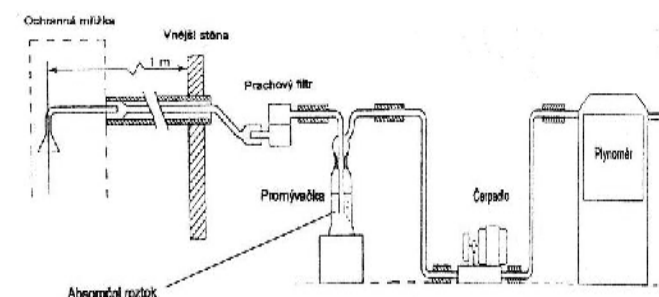
NEREZOVÉ KANYSTRY

- pro těžké uhlovodíky a jejich halogen deriváty
- nutná speciální úprava vnitřního povrchu - vyleštění

PLYNOTĚSNÉ STRÍKAČKY S UZÁVĚREM

Analýza odebraných vzorků

- **přímo**: absorpce v roztoku, analýza na mokré cestě (titrace, gravimetrie, fotometrie, elchem metody)
- zakoncentrování: **odběrové zařízení**
 - sonda: inertní vůči stanovované látce, filtr proti prachu - PTFE, sklo, PP, PVC, Al, nerez
 - čerpadlo: stabilní výkon – membránové
 - **plynoměr**: měření objemové rychlosti vzduchu – suchý a mokvý plynoměr, rotametr, kapilární průtokoměr
 - **záchyt analytu**: prachové částice x plynná složka



1. Záchyt prachových částic

- záchyt aerosolu (prach + kapičky)
- částice aerosolu
 - sedimentující: nad 30 μm , rychle se usazují, zachycovány jako depozice
 - suspendované: pod 30 μm , dlouho v atmosféře
 - kondenzační jádra: 0,01 až 0,1 μm , kondenzace přesycené páry
 - aglomeráty: několik malých částic
- určení celkového obsahu prachu
- analýza prachových částic

Celkový obsah prachu

- prosávání čerpadlem přes filtr (skleněná vlákna)
- gravimetrická analýza

Následná analýza

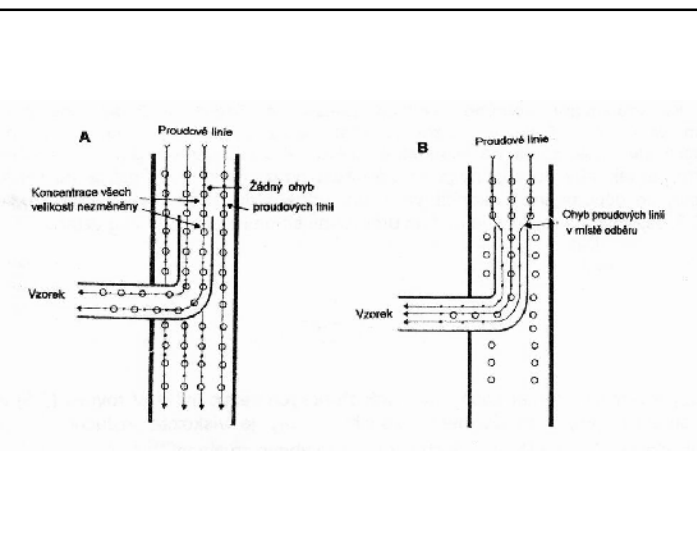
- filtry ze skelných vláken, modifikované celulosy, porézní polymerní membrány
- škodliviny se nesmí z filtru uvolňovat
- materiál filtru stabilní

Vzorkování volného ovzduší (imise)

- speciálně konstruované sondy
- konstrukce určuje velikost odebraných částic
- cyklon: komora, kde vzduch rotuje - velké částice se usazují na stěnách
- impaktory: zachycují a oddělují částice do frakcí podle velikosti - informace o průniku do dýchacího ústrojí

Vzorkování emisí (komín)

- izokinetické dávkování

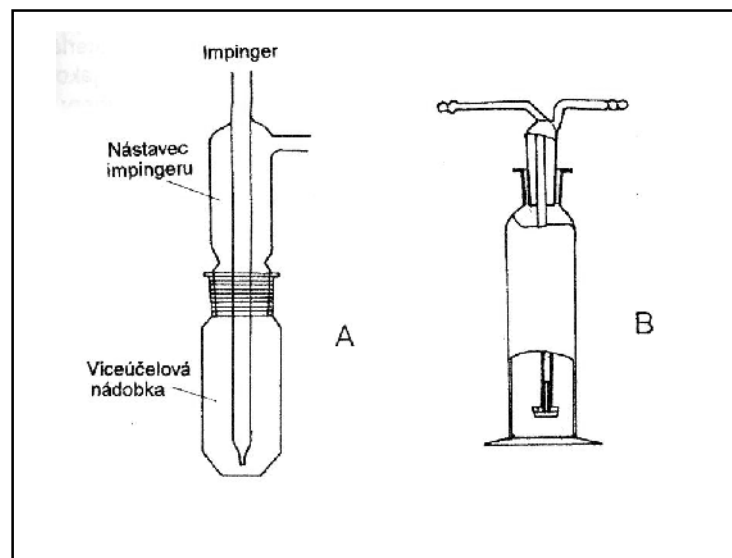


Měření depozice škodlivin na zemský povrch

- celková depozice tuhých a kapalných částic - srážkoměry (sklo, PE)
- oddělené jímání suchých a vlhkých depozic - automatické jimače (při dešti se otevřou či zavřou)

2. Záchyt plynných složek

- impingery nebo promývačky
- absorpční roztoky nebo tuhé sorbenty



Absorpční roztoky

- napojené destičky, membránové či papírové filtry
- stabilita absorpčního roztoku
- nenasycené uhlovodíky - oleum, roztok Br_2
 CO - amoniakální roztok Cu_2Cl_2 , I_2O_5
 CO_2 - KOH , SO_2 - dichroman, H_2S - CdCl_2
 NH_3 - H_2SO_4
- prosávání přes filtr impregnovaný absorpčním roztokem
- SO_2 - KOH + glycerin, organické kyseliny C1-C3 - NaOH + triethanolamin

Tuhé sorbenty

- práce v terénu
- stanovení organických polutantů
- silikagel, zeolity, aktivní uhlí
- polymery: Tenax (2,6-difenyl-p-fenyleneoxid), Porapak a XAD pryskyřice (PS-DVB kopolymer)
- umístění v trubičce, prosávání vzduchu čerpadlem
- desorpce rozpouštědlem x tepelná (násl. GC)
- polyuretanová pěna: extrakce hexan + diethylether v Soxhletově extraktoru

- **denudery:** vnitřní stěna tenké trubice pokrytá sorbentem, částice aerosolu unášeny ven
- **pasivní vzorkovače**
 - transport škodliviny k sorbentu difúzí (bez čerpadla)
 - adsorbent, nosič napojený abs. roztokem, abs. roztok oddělený polymerní membránou
 - podmínky expozice: síla větru, teplota, tlak, relativní vlhkost vzduchu
 - orientační stanovení či detekce škodliviny
 - dlouhodobé monitorování, jednoduché, levné
- **osobní chemické dozimetry:** pracovní hygiena

Sloučeniny síry v ovzduší

- SO_2 , SO_3 , H_2S , thioly, sirné organické slouč.

1. Oxid siřičitý v ovzduší

- hlavní škodlivina, vzniká spalovacími procesy
- tuhá paliva: 95 % S na SO_2 , kapalná 100 %
- částečně ve spalinách oxidován na SO_3
- bezbarvý plyn, štiplavý zápach, b.v. $-10,2\text{ }^\circ\text{C}$, rozp. ve vodě (8,5 % hm.), alkoholu, etheru, chloroformu
- dráždí oči a horní cesty dýchací ($0,1\text{ mg m}^{-3}$)
- vzestup úmrtnosti u vnímavých a chronicky nemocných starých lidí ($0,5\text{ mg m}^{-3}$)

- emise: 1970 - Praha 53 kg/obyvatele/rok x Paříž 17 kg/obyvatele/rok
1995 - 110 kg/obyvatele/rok
- vysoké imisní limity: $0,35\text{ mg m}^{-3}/1\text{ h}$;
 $0,125\text{ mg m}^{-3}/\text{den}$; $0,05\text{ mg m}^{-3}/\text{rok}$

Reakce SO_2

- fotochemická nebo katalytická oxidace
- $$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \quad \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$$
- rychlost oxidace závisí na teplotě, slunečním svitu, přítomnosti katalyz. částic (0,1-2 %/hod)
 - H_2SO_4 + alkal. částice aerosolu \rightarrow sírany (usazují se nebo vymývány srážkami)

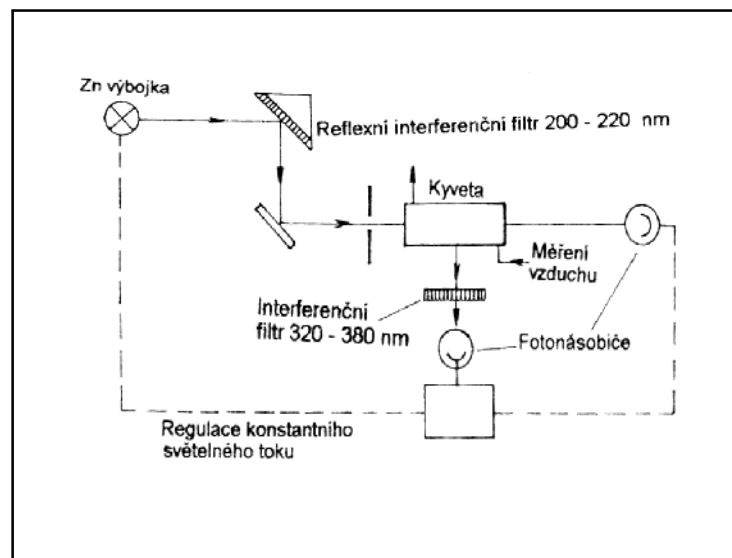
- **kyselá dešť** (nedostatek alkal. částic): uvolnění iontů z půdy (Al, Cu, Pb, Cd), znehodnocení vody

Stanovení SO_2 v ovzduší

- fluorimetrie
- coulometrie
- fotometrie West-Gaeke
- titrace SF
- další metody

FLUORIMETRIE

- excitace molekul SO_2 UV zářením (190-230 nm), emise 240-420 nm (max. 320 nm)
- intenzita fluorescence ~ množství SO_2
- pulzní zdroj - delší životnost
- přesnost metody 0,5 %
- nejmenší stanovitelná koncentrace 2 mg m^{-3}
- vysoká selektivita metody
- ruší aromatické uhlovodíky (katalytické spálení, permeační trubice)

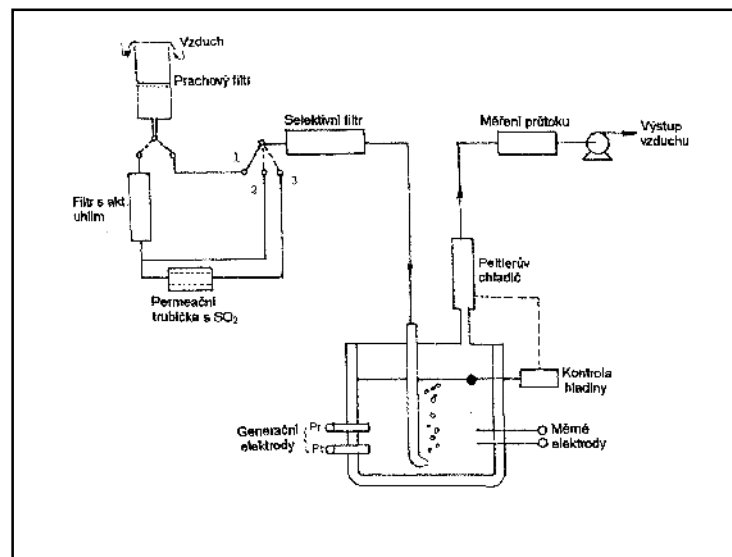


COULOMETRICKÁ TITRACE

- krátkodobé hodnoty SO_2 v ovzduší
- automatické analyzátory
- vzduch probubláván roztokem Br_2 , KBr a H_2SO_4

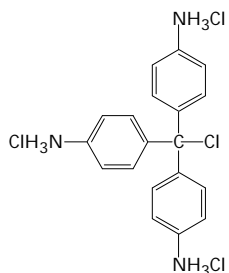


- změna redox potenciálu, generace činidla, titrace do původního stavu - proud nutný k rci
- odstranění oxid. látek (O_3 , H_2O_2 , Cl_2 , NO_2) a reduk. látek (H_2S , thioxy); nulování; cejchování (permeační trubička)
- redukce roztoku I_2



FOTOMETRIE WEST-GAEKE

- průměrná koncentrace SO₂
- absorpce v [HgCl₄]²⁻, přídavek HCHO → hydroxymethylsulfonová kyselina + p-rosanilín

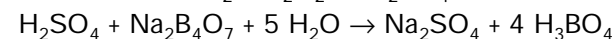
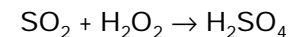


vínově červená barva
(absorbance při 560 nm)

LOD 10 mg m⁻³
velká selektivita

TI TRAČNÍ METODA SF (souffre fume)

- zjištění průměrné koncentrace SO₂ (> 2 µg m⁻³)
- absorpce v 0,6 % H₂O₂ v 0,2 M KCl (pH 4,5) → oxidace na H₂SO₄
- titrace Na₂B₄O₇ na pH 4,5 (potenciometricky, skleněná elektroda)



- metoda nenáročná, rychlá, jednoduchá, reprodukovatelná
- malá selektivita: ruší SO₃, NO₂, HCl, NH₃

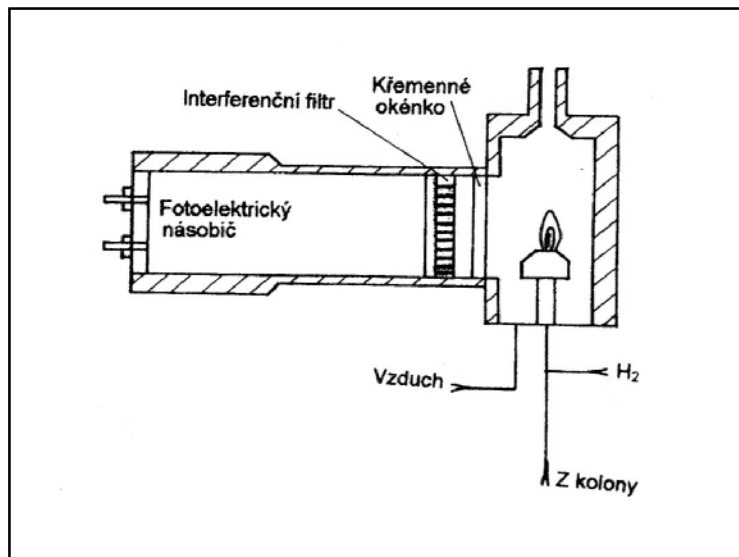
OSTATNÍ METODY

Měření kumulativních účinků SO₂

- sorpce na destičkách napoj. Na₂CO₃ (30-90 dní pod přístřeškem) g oxidace SO₂ na Na₂SO₄
- destičky se rozstříhají, vylouží vodou a stanoví vážkově jako BaSO₄
- stanovení průměrných dlouhodobých koncentrací (instrum. nenáročná metoda)
- sorpce na válečku pokrytém pastou PbO₂ g stanoví se množství PbSO₄

Plamenově fotometrický detektor

- okamžité koncentrace SO₂
- stanovení celkové síry v ovzduší, kombinace s GC
- excitace molekul síry v difuzním vodíkovém plameni, měření emise při 394 nm
- stanovení méně než 0,1 ppm sirných sloučenin
- lze použít pro látky obsahující N a P



2. Oxid sírový v ovzduší

- přímé emise < 2 %
- vzniká oxidací SO_2
- váže se na vzdušnou vlhkost, vytváří aerosol H_2SO_4
- tuhá látka (modif. α , β) x kapalina (modif. γ , b.v. 45°C)
- ve vodě se rozpouští za značného vývoje tepla
- mlha H_2SO_4 proniká hluboko do plic (spasmus), poškozují sliznici průdušek (horší než SO_2)

Stanovení SO_3 v ovzduší - aerosol H_2SO_4

- fotometrie
- turbidimetrie
- stanovení průměrných koncentrací
- zachycení aerosolu na pásce napuštěné KOH (prosávání vzduchu), loužení vodou a stanovení rozpustných síranů

FOTOMETRIE

- sírany převedeny katexem na H_2SO_4
- reakce s chloranilanem barnatým g BaSO_4 + kyselina chloranilová (2,5-dichlor-3,6-dihydroxy-1,4-benzochinon)
- intenzivní červenofialové zabarvení - 540 nm
- stanovení $100 \mu\text{g H}_2\text{SO}_4$

TURBIDIMETRIE

- snížení zářivého toku fotometru (420 nm)
- rozptyl světla na částicích BaSO_4 (koncentrace, velikost a počet částic)
- stanovení $50 \mu\text{g H}_2\text{SO}_4$

3. Sulfan v ovzduší

- biochemické procesy při rozkladu organ. látek
- vulkanická činnost
- emise: výroba celulosy, rafinace ropy, koksovny
- rychlá oxidace na SO_2 g H_2SO_4 (1 den)

- bezbarvý plyn (b.v. $-60,2^\circ\text{C}$)
- zápach po shnilých vejcích ($< 0,1 \text{ mg m}^{-3}$)
- vyšší konc.: toxický, ochrnutí čichových nervů – smrtelná otrava
- hořlavý, omezeně rozpustný ve H_2O (4 g L^{-1} při 20°C)

Stanovení H_2S v ovzduší

- fluorimetrie
- fotometrie
- potenciometrie s I SE
- chromatografie

- pro volné ovzduší: první dvě metody

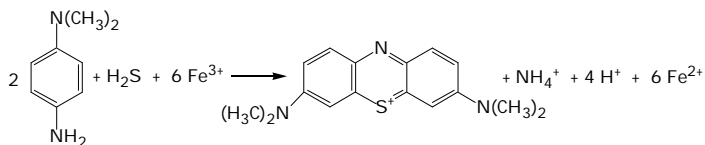
FLUORIMETRIE

- oxidace H_2S na SO_2 – fluorimetrické stanovení
- LOQ 1 mg m^{-3} s přesností 0,5 %
- stanovení pouze H_2S : selektivní filtr na odstranění SO_2

FOTOMETRIE

A. Tvorba methylenové modři

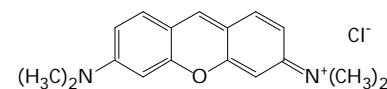
1. absorpce v $\text{Cd}(\text{OH})_2$ g CdS g okyselení g H_2S
2. reakce s N,N-dimethyl-p-fenylendiaminem v přítomnosti Fe^{3+} g methylenová modř



- modré zbarvení – stanovení fotometricky
- fotooxidace CdS (ochrana před světlem) !!

B. Reakce s KIO_3

1. absorpce v $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ g ZnS
2. smísení s $\text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Pyronin G} + \text{NaCl}$
3. vytřepání do benzenu, vysušení bezvod. Na_2SO_4



- absorpance při 535 nm (vzniká ICl_2^- , ICl_4^- - tvorba iontového páru s Pyroninem G)
- vzdušná oxidace ZnS !!

Metody A,B: stanovení průměrných koncentrací
(prosátí 10-100 L vzduchu 10 mL absorpčního roztoku)

POTENCIOMETRIE S I SE

- stanovení krátkodobých vyšších koncentrací
- emise z koksoven (0,1 % v/v H₂S)
- absorpce v 0,1 M NaOH g Na₂S g I SE sulfidová, nasycená kalomelová elektroda (kalibrace)

PLYNOVÁ CHROMATOGRRAFIE

- stanovení nízkých koncentrací H₂S, SO₂, thiolů
- problém s reaktivitou a adsopcí na stěných a náplni kolony: inertní kolona (fluorovaný ethylenpropylenový kopolymer) + inertní nosič Porapak T (poly(EDMA)) pokrytý polyfenyletherem (5 kruhů)
- plamenově fotometrický detektor (FPD): < 0,1 ppm

Sloučeniny dusíku v ovzduší

- oxidy, HNO₃, NO₃⁻, NH₃
- oxidy: N₂O, NO, NO₂ (dimer N₂O₄), N₂O₃

1. Oxidy dusíku NO_x v ovzduší

NO

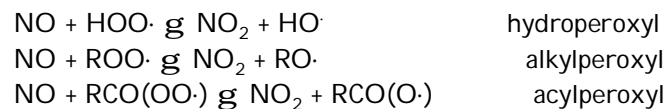
- působení bakterií v aerobních podmínkách
- globální emise 4,5·10¹¹ kg rok⁻¹
- průměrná koncentrace pozadí < 10 ppb (v/v)
- střední doba existence 3 - 4 dny (oxidace na NO₂, NO₃⁻)

NO₂

- produkt lidské činnosti, ročně 5 · 10¹⁰ kg
- soustředěno do hustě obydlených oblastí
- emise: automobily 40 %, elektrárny 21 %, průmyslové teplárny 20 %
- spalování g NO g oxidace na NO₂



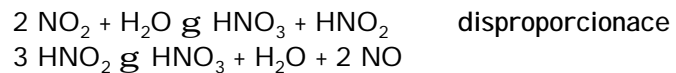
- reakční rychlost oxidace prudce stoupá s konc. NO
- světlo + kontaminované ovzduší g radikálová oxidace NO



- dýmavá červeno-hnědá kapalina, b.v. 21 °C
- štiplavý zápach
- rozpustná v hydroxidech, CS₂, CHCl₃
- váže se na hemoglobin, zhoršuje přenos O₂ z plic do tkání, poškozuje vnitřní orgány (nádory ?)
- dráždí dýchací cesty (vyšší koncentrace)

- zvyšuje oxidační schopnosti atmosféry
- reaktivnější než NO g škodlivější

NO_x přeměna na nejstabilnější formu g HNO_3



- HNO_3 : reakce s alkalickými prachovými částicemi (MgO , CaO ; NH_3) g tuhé částice (sedimentace x vymývání srážkami)

Dusík

- dostává se do půdy g hnojivo (NO_3^-)
- vysoké konc.: úhyn ryb, přemnožení vodních rostlin

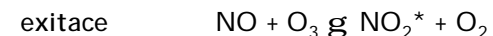
IMI SNÍ LIMITY: přepočítávají se na NO_2
(1 hod - $200 \mu\text{g m}^{-3}$, roční - $40 \mu\text{g m}^{-3}$)

Stanovení NO_x v ovzduší

- chemiluminiscence
- fotometrie
- coulometrie
- další metody (GC, IČ spektrometrie)

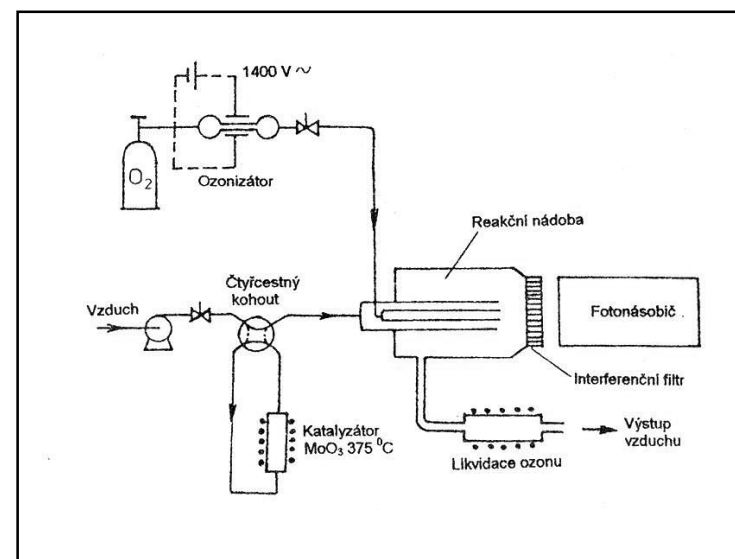
CHEMI LUMI NI SCENCE

- využívá reakce NO



Chemiluminiscenční analyzátor

- pozlacené stěny nádoby
 - generátor O_3
 - měření emitovaného záření při 700 - 900 nm
 - stanovení NO_2 : redukce na NO
 $2 \text{NO}_2 \text{ g } 2 \text{NO} + \text{O}_2$ katalyzátor MoO_3 , 375°C
 - stanovení celkového množství NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$)
 - stanovení okamžité koncentrace NO
- + LOD 1 mg m^{-3}
+ velká citlivost a selektivita (chemilum. při dané λ)
- drahá instrumentace



FOTOMETRIE

- absorpce NO_2 (alkalická): $\text{NaOH} + 2\text{-methoxyfenol}$ nebo triethanolamin (TEA)
- diazotace a kopulace: rce s naftylethylendiaminem a kyselinou sulfanilovou
- červené zabarvení – fotometrie při 560 nm
- stanovení NO: oxidace pomocí CrO_3 na NO_2
- metoda selektivní (specifická chem. reakce) a levná
- stanovení průměrných koncentrací NO_2
- pasivní dozimetry na NO_x : kotouček napuštěný TEA
 - monitoring exponovaných pracovišť (doly)
 - určení relativních hodnot (horší x lepší lokalita)
 - metoda rychlá, levná

COULOMETRIE

- stanovení NO_2 v ovzduší
$$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{I}_2 \text{ g HNO}_3 + \text{HI}$$
- automatický coulometr. analyzátor (jako pro SO_2)
- selektivní filtr: odstranění SO_2
- stanovení krátkodobých konc. NO_2 , LOD 5 mg m⁻³
- selektivita metody: dána selektivitou filtrů
- nahrazovány chemiluminiscenčními analyzátory

PLYNOVÁ CHROMATOGRFIE

- problém s reaktivitou stanovovaných složek (Fluoropak se zakotvenou fází SF-96)
- nedostatek vhodných citlivých detektorů (ECD)

INFRAČERVENÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

- analýza kouřových plynů (100 - 1300 ppm (v/v) NO , 3 - 40 ppm (v/v) NO_2)
- typické absorpční pásy (NO - 5,32 μm , NO_2 - 3,44 μm)
- stanovení NO LOQ 20 ppm (v/v)
- stanovení NO_2 LOQ 20 ppm (v/v)

2. Amoniak v ovzduší

- kontaminace v oblastech se zeměděl. výrobou
- bezbarvý plyn, b.v. -33,3 °C, dobře rozpustný v H_2O
- štiplavý zápach
- páry NH_3 tvoří se vzduchem výbušnou směs
- dráždí horní cesty dýchací
- koncentrace 5000 ppm (v/v) je smrtelná
- původce chemického smogu: spolu s SO_2 a H_2SO_4 g jemné částičky $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Stanovení NH₃ v ovzduší

CHEMILUMINISCE

- přístroj pro stanovení NO_x (NO + O₃ g NO₂* + O₂)
- vzduch prochází nerezovou trubicí při 750 °C (katalytické působení oxidů kovů) g oxidace na NO
- konc. NH₃ = rozdíl mezi stanoveními NO po průchodu a bez průchodu nerez trubicí

3. Kyselina dusičná a dusičnany v ovzduší

- sorpce v alkal. roztoku pro NO₂ (NaOH + 2-methoxyfenol nebo triethanolamin (TEA))
- redukce HNO₃ hydrazinem na NO₂⁻ ionty
- diazotace a kopulace g FOTOMETRIE (jako u NO₂)

Stanovení dusičnanů na prachových částicích

- prosání přes filtr ze skelných vláken (ca 2000 m³)
- extrakce filtru vodou (100 mL)
- přidavek 2,5% roztoku brucinu v CHCl₃ a konc. H₂SO₄ g zahřívání
- absorpance při 410 nm

Sloučeniny uhlíku v ovzduší

- oxidy CO₂ a CO
- uhlovodíky C_xH_y: nízkomolekulární alkany, alkeny, mono- a polyaromáty (PAH)
- elementární uhlík: saze, uhlíková a grafitová vlákna (spalování kompozitních materiálů)

Oxid uhličitý

- není polutant, přirozená součást ovzduší (dýchání, vulkanická činnost) g spotřebovává se fotosyntézou v rostlinách, váže se v oceánech
- spalování fosilních paliv g nárůst konc. CO₂ (ročně o 1,25 mg m⁻³)g skleníkový efekt (absorpce IČ záření)

1. Oxid uhelnatý v ovzduší

- vzniká nedokonalým spalováním fosilních paliv
topeniště – kouřové plyny < 0,5 % (v/v) CO
automobilové motory – výfukové plyny 5 % (v/v) CO
- lesní požáry, vulkanická činnost
- koncentrace CO v čistém ovzduší: 0,1 – 0,2 mg m⁻³,
intenzivní automobil. provoz: až 100 mg m⁻³
- silně toxický, bezbarvý plyn (b.v. -191,5 °C)
- bez zápachu, hořlavý
- rozpustný v H₂O (málo), EtOH, aceton, CHCl₃
- vytváří karboxyhemoglobin (omezení přenosu O₂) –
problém u lidí trpících anginou pectoris

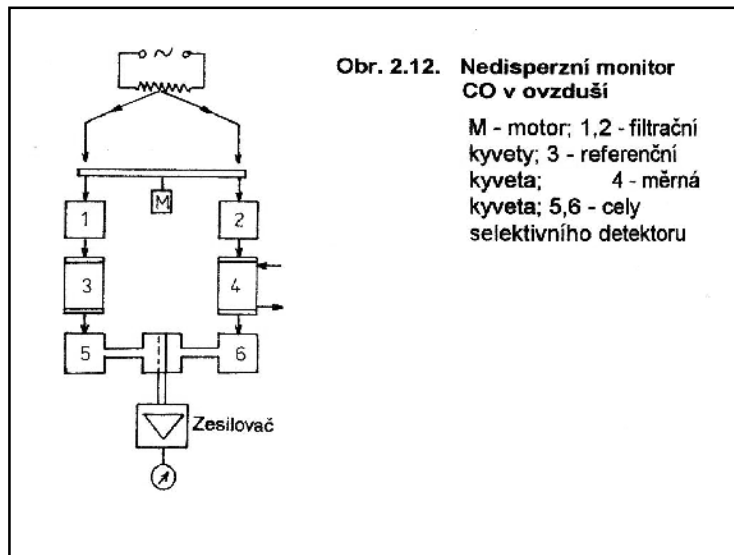
- krátkodobá expozice 100 mg m^{-3} CO bez následků
- imisní limit 10 mg m^{-3} (8 hod)
- fotochemická oxidace CO na CO_2 : pomalá rce (měsíce až roky)
- půdní bakterie
- vazba na porfyrinové sloučeniny v rostlinách

Stanovení CO v ovzduší

- IČ spektrometrie
- plynová chromatografie
- titrace
- další metody (gravimetrie, fotometrie, det. trubičky)

INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE

- zjištění okamžité koncentrace CO
- měření absorbance při $\lambda = 4,66 \text{ } \mu\text{m}$ (vibračně-rotační přechod)
- stanovení 0,0 – 0,01 % (v/v) CO
- lze použít i pro CO_2 , SO_2 , NH_3 , H_2O , uhlovodíky
- zdroj IČ záření – 2 paprsky – rotující clona (střídavě propouští oba paprsky) – filtrační kyveta – referenční kyveta (N_2) x průtočná kyveta (vzorek s CO zbavený vlhkosti) – detektorové cely (naplněny CO)
- na detektory dopadá záření o rozdílné energii g rozdílné ohřátí plynu v obou celách (ΔT je úměrná koncentraci CO)

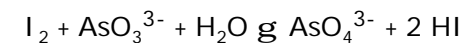
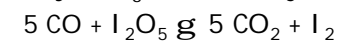


PLYNOVÁ CHROMATOGRFIE

- oddělení CO od ostatních složek vzduchu
- náplňová kolona (1 m) s molekulovým sítem, 20–30 °C
- detekce FID (plamenově ionizační detektor): nutná konverze CO (H_2 , Ni katalyzátor) g CH_4
- + vysoká selektivita (interference odděleny na koloně)

TITRACE

- oxidace CO pomocí I_2O_5 při 130-140 °C
- uvolněný I_2 absorbován v roztoku arsenitanu, nezreagovaný AsO_3^{3-} stanoven jodometricky



GRAVIMETRIE (TI TRACE)

- katalytická oxidace CO na CO₂ (CuO, 700 °C)
- absorpce vzniklého CO₂ v Ba(OH)₂ g stanovení gravimetrické či titrační

FOTOMETRIE

- reakce CO se Ag solí kyseliny p-sulfaminobenzoové (alkalické prostředí) g uvolnění koloidního Ag
- měření absorpance roztoku koloidního Ag

DETEKČNÍ TRUBIČKY

- přítomnost CO na rizikových pracovištích
- silikomolybdenanový komplex (Pd katalyzátor) g modré zbarvení

2. Lehké uhlovodíky (C₁ – C₄) a monoaromáty v ovzduší

Methan

- odlišuje se, přirozená složka ovzduší (1,1 mg m⁻³)
- anaerobní rozklady organ. látek, úniky zemního plynu, emise z některých technolog. procesů

Ostatní uhlovodíky (nasycené, nenasycené)

- zastoupení v konc. 10⁻² – 10¹ μg m⁻³
- zpracování ropy, spalovací a vznětové motory, průmyslové exhaláty, spalování fosilních paliv, rostliny vylučující terpeny

Lehké uhlovodíky

- nasycené uhlovodíky: nejsou toxické, v ovzduší stálé po dlouhou dobu
- nenasycené uhlovodíky: mírně narkotické účinky, reaktivnější, tvorba fotochemického smogu (působení NO_x a světla na alkeny)
 - radikálová polymerace g kondenzační vzdušný aerosol

Stanovení C₁ – C₄ v ovzduší

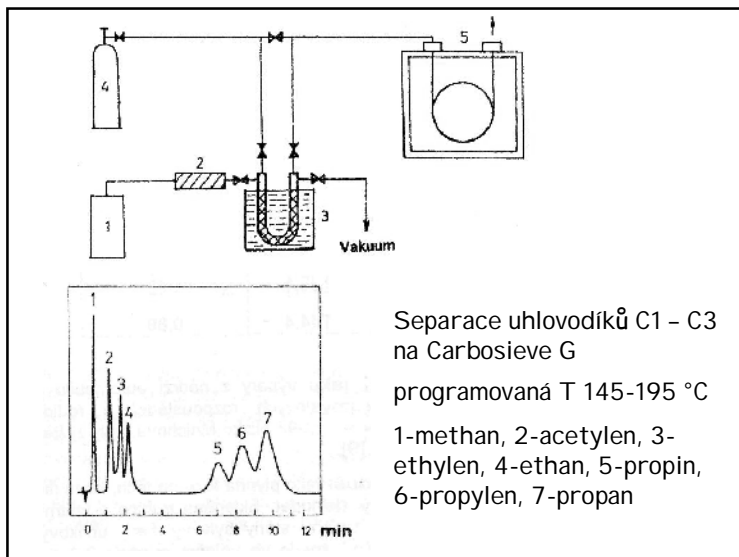
- IČ spektrometrie
- GC + FID

INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE

- vibračně-rotační pás 3,3 μm
- voda se podílí na absorpci g korekce dat

PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE S FID

- lehké uhlovodíky je třeba zakoncentrovat g sorpce (extrakce) na tuhém sorbentu
- nepolární sorbenty: aktivní uhlí, silikagel modifikovaný alkylsilany, polymerní sorbenty (STY-DVB kopolymery)
- desorpce tepelná (spojení on-line s GC) x desorpce rozpouštědlem (spojení off-line s GC nebo HPLC)
- mikroměřítka: sorbent v jehle



Aromatické uhlovdíky

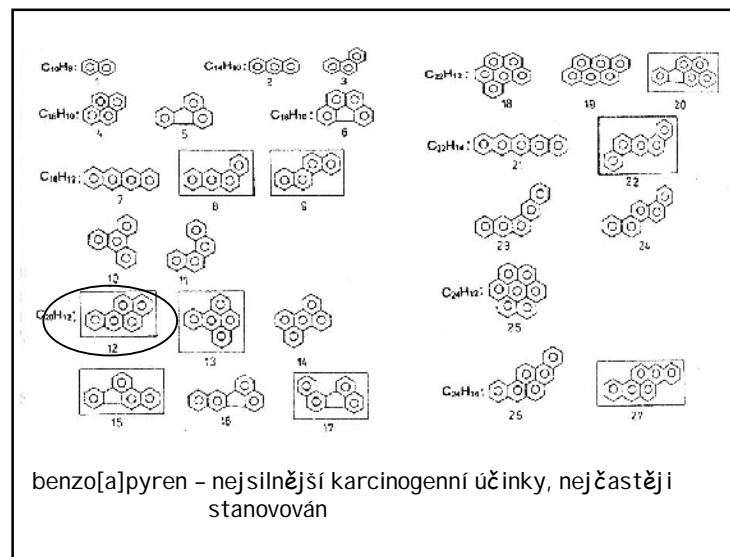
- BTX aromáty g benzen, toluen, xyleny, ethylbenzen
- bezbarvé kapaliny, charakteristická vůně, dobře mísitelné s org. rozpouštědly, nepatrně rozp. v H₂O
- toxické, karcinogenní, hořlavé
- denní limity doporučené SZÚ: benzen 15 μg m⁻³, toluen 600 μg m⁻³, xyleny 200 μg m⁻³
- výpary při tankování benzínu, odpařování průmysl. rozpouštědel a ředidel

Stanovení aromátů v ovzduší

- GC + FID: programovaná teplota, kolona DB-5 (5% difenyl)dimethylpolysiloxan 30 m x 0,25 mm

3. Polycyklické aromatické uhlovdíky v ovzduší

- prokázané karcinogeny (rakovina při styku s kůží)
- vznikají při spalování paliv (elektrárny, domácnosti, vznětové a spalovací motory), zahřívání a pyrolýze jakékoli organické látky
- zdroj PAU (PAH): koksárny, výroby sazí, ropné závody, metalurgické provozy, otěr asfaltových povrchů vozovek a pneumatik (saze jako plnivo)
 - lesní požáry, vulkanická činnost
 - ? biogenní původ PAH: vznik v půdě rozkladem rostlinné a živočišné hmoty
- PAH vždy tvoří složitou směs s širokým rozsahem molekulových hmotností (nevyskytují se jednotlivě)



- výskyt PAHů: část sorbována na tuhých částicích (4 kruhy a více), část v plynné fázi (2-4 kruhy)
- důležitá velikost tuhých částic g určuje průnik do dýchacího ústrojí (nejhorší 0,1 – 2 μm)

- PAHy poměrně stabilní

Odstranění PAHů z atmosféry

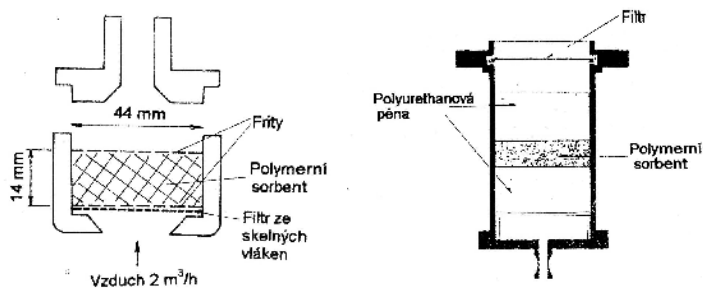
- oxidace na hydroxyderiváty, chinony, karboxylové kyseliny (O_2 , O_3)
- nitrace (NO_x)
- sulfonace (SO_2 , SO_3)
- alkylace, alkoxylace (volné radikály, UV záření)
- sedimentace – rozklad půdními bakteriemi

Stanovení PAH v ovzduší

- odběr vzorku
- izolace PAH ze vzorku
- zakoncentrování
- vlastní stanovení

ODBĚR VZORKU

- prosávání ca 1 hod
- záchyt tuhých částic + plynné fáze g filtry z křemenných či skleněných mikrovláken + kolonka s polymerním sorbentem (Amberlit, Porapak, Tenax) nebo polyuretanovou pěnou



IZOLACE ZE VZORKU

- odlišný postup pro PAH na filtru (prach) a na PU pěně nebo polymerním sorbentu
- extrakce v Soxhletově extraktoru, rozpouštědlem v ultrazvuku, tekutinou v nadkritickém stavu (CO_2), sublimace

ZAKONCENTROVÁNÍ A PŘEČIŠTĚNÍ PAH

Zakoncentrování

- sloupcová chromatografie: silikagel (zrno > 50 μm), eluce petrolether nebo hexan + aceton (diethylether)
 - gelová chromatografie: dextranový gel (Sephadex LH-20) + propan-2-ol nebo STY-DVB gel + benzen (THF) jako mobilní fáze
- g eluát ze sloupcové/gelové chromatografie se odpaří (zakoncentrování)

Přečištění

- extrakce kyselinou, zásadou, nepolárním rozp.
- TLC: deska se silikagelem či aluminou

METODY STANOVENÍ PAH

- kombinace chromatogr. a spektrálních metod
- GC + MS, HPLC + fluorimetrická detekce
- TLC, SFC, přímé spektr. stanovení: méně často

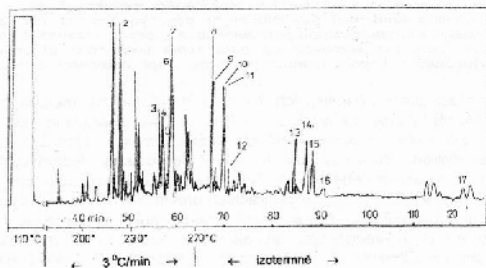
PLYNOVÁ CHROMATOGRRAFIE

- nejrozšířenější metoda pro stanovení PAHů
- záleží na bodu varu látek – PAHy s maximálně 7 aromatickými jádry
- kapilární kolony: 12 – 50 m x 0,20 – 0,35 mm I.D.
- stacionární fáze: (5% difenyl)dimethylpolysiloxan (HP-5, DB-5, Dexsil 400) nebo poly(dimethylsiloxan) (OV-1, H-1, SE-30)
- programovaná teplota

• detekce

- FID (plamenový ionizační): malá selektivita
- MS (hmotnostní spektrometr): LOD nižší o 1 řád, vysoká selektivita (záznam vybrané molekul. hmotnosti)

GC/FID

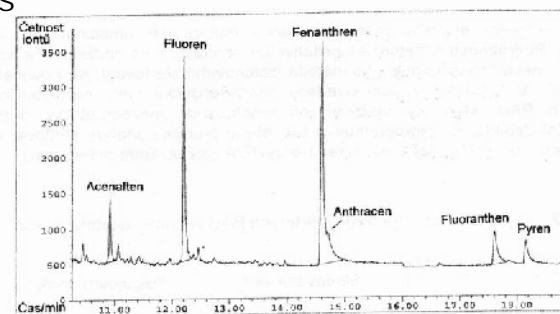


Obr. 2.25. Chromatogram PAU izolovaných z 10 m³ městského ovzduší

Kapilární kolona 25 m x 0,4 mm, polydimethylsiloxanová stacionární fáze CP Sil 5, FID

1-fluoranthen, 2-pyren, 3-benzo[b]nafto[2,1-d]-thiofen, 4-benzo[ghi]fluoranthen + benzo[c]fenanthen, 5-cyklopenta[cd]pyren, 6-benz[a]anthracen, 7-chrysen + trifenylen, 8-benzo[b]fluoranthen + benzo[j]fluoranthen, 9-benzo[k]fluoranthen, 10-benzo[e]pyren, 11-benzo[a]pyren, 12-perylen, 13-indeno[1,2,3-cd]pyren, 14-picen (vnitřní standard), 15-benzo[ghi]perylen, 16-anthanthen, 17-koronen

GC/MS

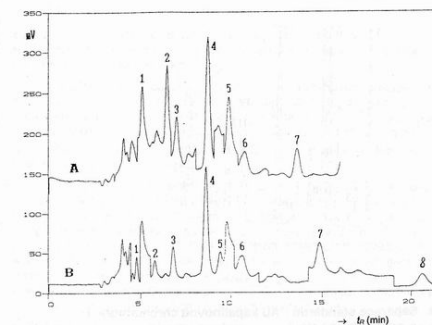


Obr. 2.26. Nízkomolekulární PAU z městského ovzduší technikou GC/MS

Detekce v režimu SIM, sledované ionty $m/z = 154, 186, 178, 202$; kolona HP-5, 30 m x 0,25 mm, teplota 80 °C (2 min), 80-240 °C při 8 K/min, 240 °C (15 min), nosný plyn helium, 40 kPa

KAPALINOVÁ CHROMATOGRAFIE

- není omezena těkavostí analytů
- systém obrácených (reverzních) fází: nepolární stacionární fáze, polární mobilní fáze
- kolony: 15 – 25 cm x 3 – 4,6 mm I.D., částice 3 – 7 μm
- stacionární fáze: silikagel s chemicky vázanou fází C18, C8
- mobilní fáze: vodné roztoky methanolu, acetonitrilu, tetrahydrofuranu
- gradientová eluce: roste eluční síla eluentu
- detekce
 - spektrofotometrická: absorpce UV záření
 - spektrofluorimetrická: excitace a následná emise, nízká mez detekce, zvýšená selektivita

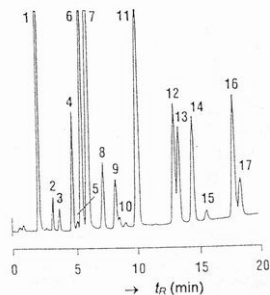


Obr. 2.28. PAU z prachových částic městského ovzduší

Kolona 150 x 3,2 mm Separon SGX-C18 (7 μm), mobilní fáze methanol, 0,3 ml.min⁻¹, fluorimetrická detekce, dvě následné izokratické analýzy

A/ 1-fenanthen (excitační vlnová délka 250 nm/ emise vlnová délka 372 nm), 2-pyren (238/396), 3-chrysen (264/388), 4-benzo[k]fluoranthren (242/434), 5-benzo[a]pyren (258/414), 6-picen (282/400), 7-benzo[ghi]perylen (296/422)

B/ 1-fluoren (256/316), 2-fluoranthren (236/460), 3-benz[a]anthracen (284/406), 4-benzo[b]fluoranthren (250/446), 5-perylen (250/446), 6-benzo[b]chrysen(284/408), 7-anthracen (230/438), 8-koronen (300/452)



Obr. 2.29. Separace standardů PAU kapalinovou chromatografií s gradientovou elucí

Kolona 150 x 4,6 mm, RP-C18 (5 μm), mobilní fáze acetonitril-voda (80:20) 2 min, lineární gradient do 100% acetonitrilu během 20 min, 1,5 ml/min, detekce fotometrická při 254 nm

1-benzen, 2-naftalen, 3-acenaftilen, 4-fluoren, 5-acenaften, 6-fenantrhr
7-anthracen, 8-fluoranthren, 9-pyren, 10-benz[a]anthracen, 11-chryser
12-benzo[b]fluoranthren, 13-benzo[k]fluoranthren, 14-benzo[a]pyrer
15-dibenz[a,h]anthracen, 16-benzo[ghi]perylen, 17-indeno[1,2,3-cd]pyren