ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

Принципы, аппаратурное оформление и возможности современных методов анализа атмосферного воздуха

Байматова Насиба Хикматуллаевна

PhD, Постдок КазНУ им.аль-Фараби

Старший научный сотрудник лаборатории «Экология биосферы»

Последствия загрязнения объектов окружающей среды

- Увеличение уровня заболеваемости
- Снижение качества жизни
- Негативное влияние на сельское хозяйство
- Негативный экономический эффект

Назначение анализа воздуха

- Оценить масштабы загрязнения
- Установить соответствие санитарным нормам
- Оценить эффективность методов очистки
- Выявить тенденции
- Выявить новые потенциально опасные загрязнители

Зачем нужен мониторинг?

Мониторинг?

- наблюдение за качеством воздуха
- оценка
- прогноз
- выявление тенденций изменения состояния воздуха

Классификация методов анализа объектов окружающей среды (по объектам)

Основные загрязнители воздуха

Неорганические

CO

NO_2 PM

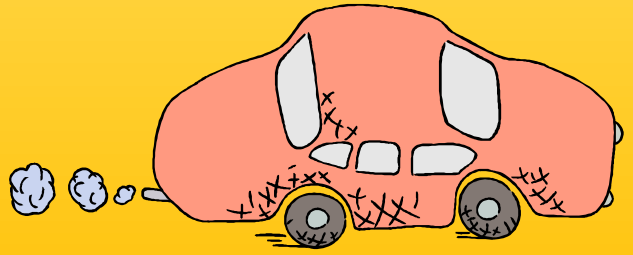
SO_2 O_3

Органические

ЛОС

(VOC)

ПАУ

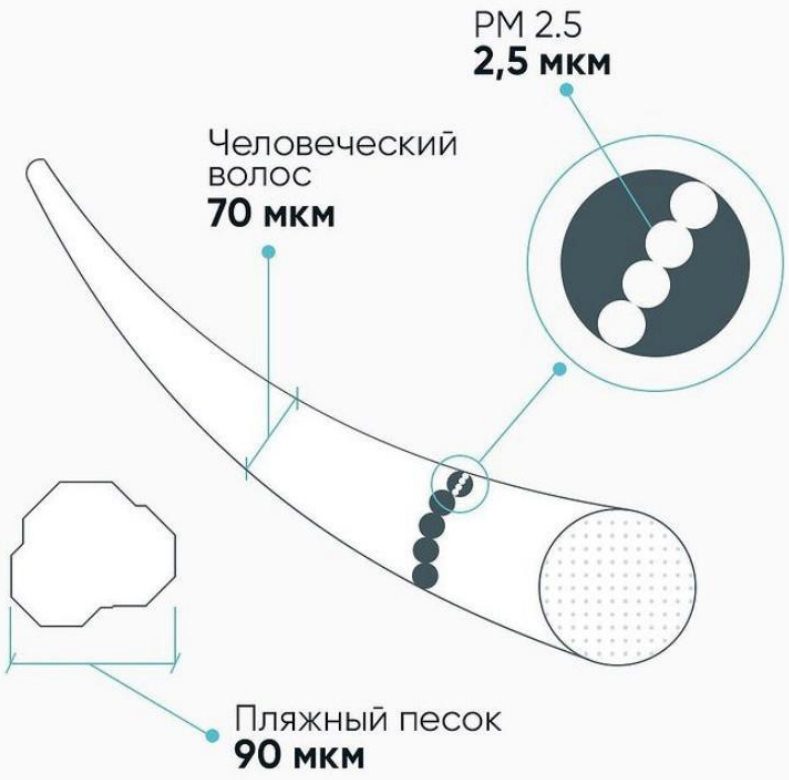


Все, что нужно знать о частицах PM2.5

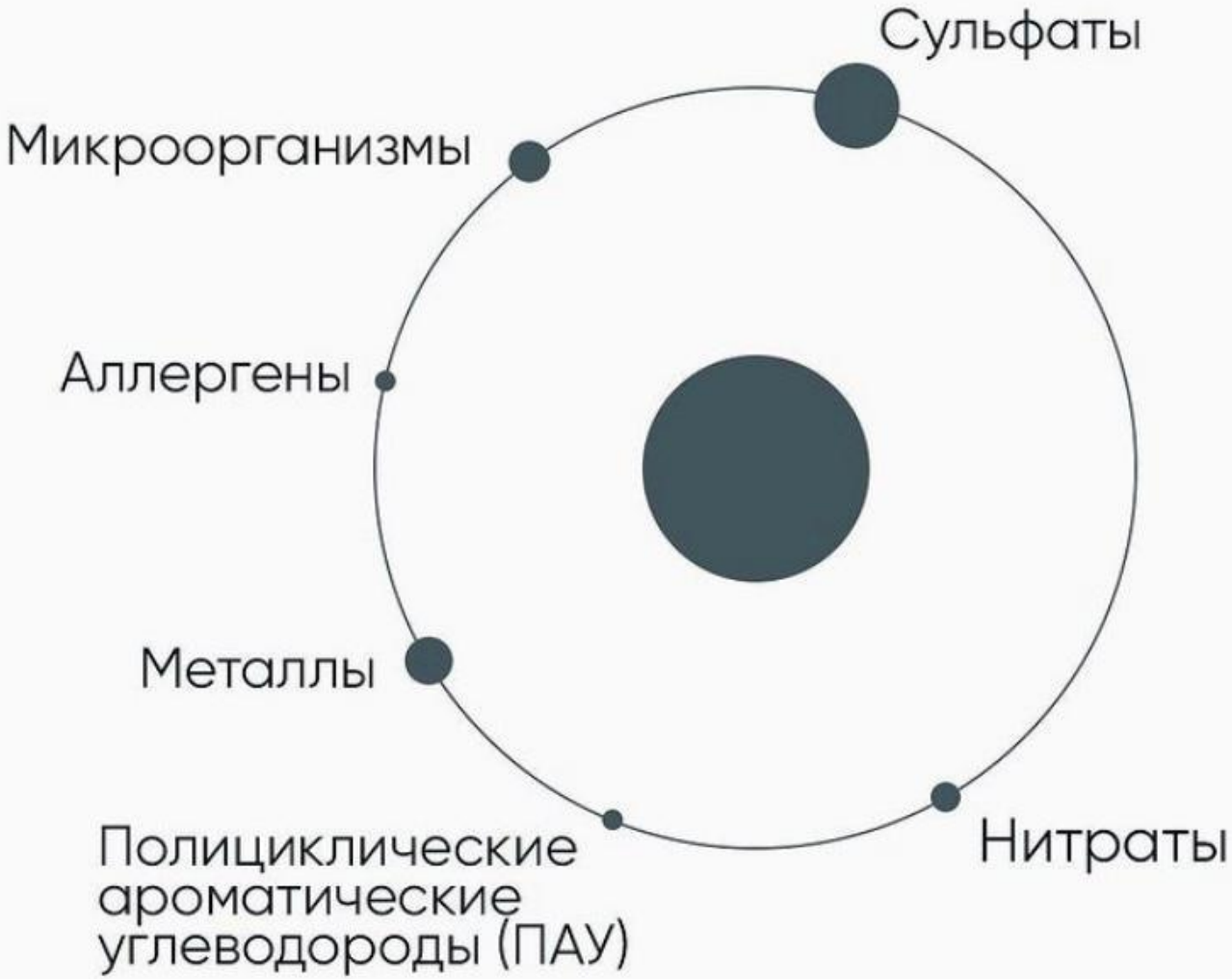
PM

2.5

Частицы настолько мелкие и легкие, что долгое время витают в нашем воздухе перед тем, как упасть на землю



Частицы PM2.5 по полочкам



Как частицы попадают в атмосферу?

Твердые частицы PM2.5 и PM10

Основные источники

Промышленность

- кирпичные, нефтеперерабатывающие, цементные, металлургические заводы
- электростанции на нефти, газе или угле

Транспорт

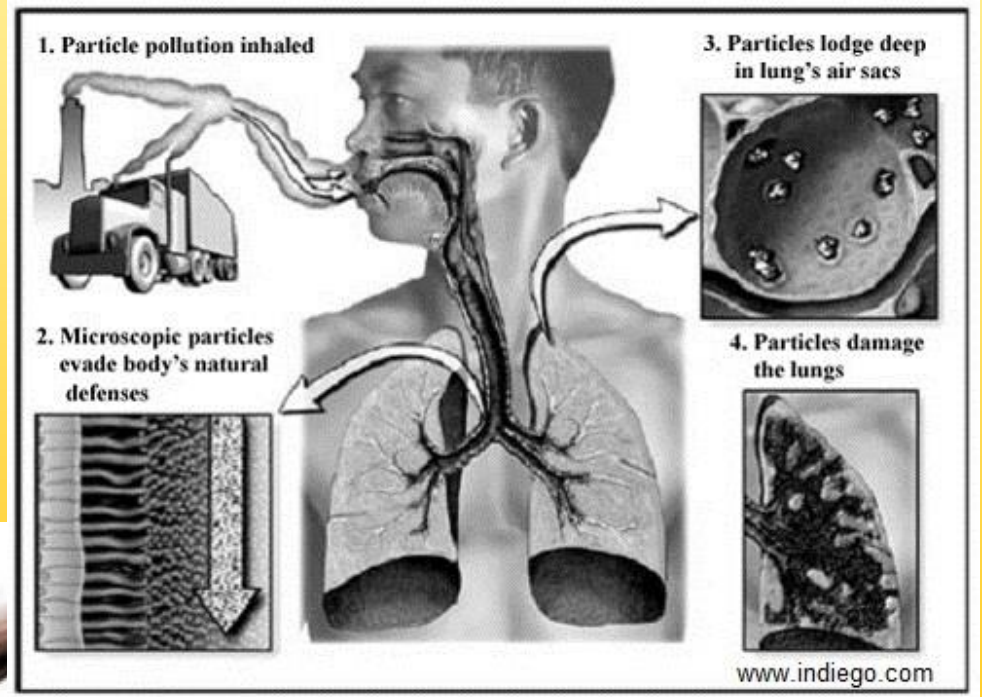
- дизельный двигатель
- износ шин
- турбулентность воздуха

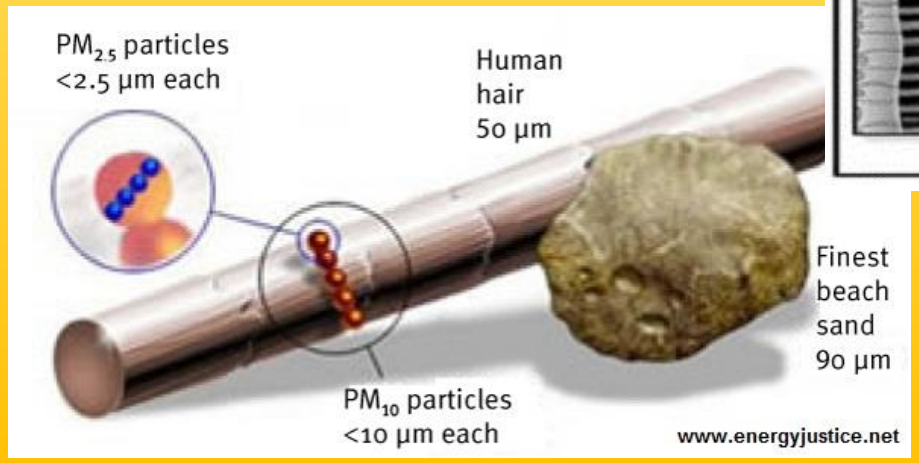
Вред для человека: PM2.5 могут негативно повлиять на легкие и сердце*
PM10 могут раздражать глаза, нос и горло

Взвешенные частицы (PM) являются широко распространенными загрязнителями воздуха

Как частицы попадают в наш организм?

1. Частицы очень мелкие, поэтому мы легко вдыхаем их через нос и рот
2. PM2.5 могут проникать глубоко в легкие
3. Затем путешествуют к легочной альвеоле, что вызывает болезни дыхательных путей.
4. Также вредные металлы в составе **PM2.5** могут проникнуть в кровеносную систему





Наземный озон – O_3

Основные источники

Оксиды азота – NOx

- сжигание угля, бензина и масла в автомобилях, домах, на промышленных предприятиях и электростанциях

Летучие органические соединения

- сжигание бензина, древесного топлива в жилых домах
- добыча нефти и газа
- испарение жидкого топлива и растворителей

Вред для человека: кашель, раздражение горла, ухудшение бронхита, эмфиземы и астмы, воспаление легких

Монооксид углерода — CO

Образуется из-за неполного сгорания бензина, природного газа, нефти, угля и древесины

Основной источник

- автомобильные выбросы

Вред для человека: головная боль, головокружение, рвота и тошнота, повышается риск сердечных заболеваний

Оксиды серы – SO_x

Выделяется при сжигании серосодержащих материалов: угля, нефти, дизельного топлива

Основные источники

- Электростанции
- Предприятия по переработке и плавке металлов
- Транспорт электростанции на нефти, газе или угле

Вред для человека: раздражает кожу и слизистые оболочки глаз, носа, горла и легких, может вызвать боль при глубоком вдохе, кашель и затрудненное дыхание

Диоксид азота — NO_2

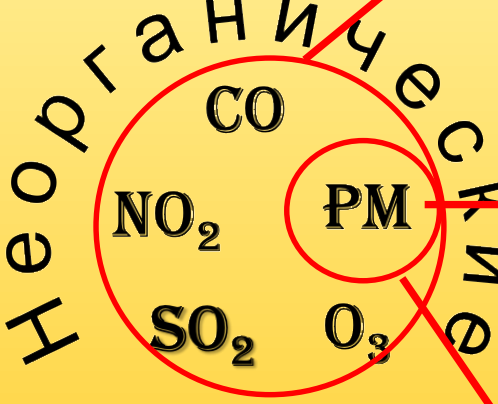
Выделяется при сжигании угля, нефти и газа

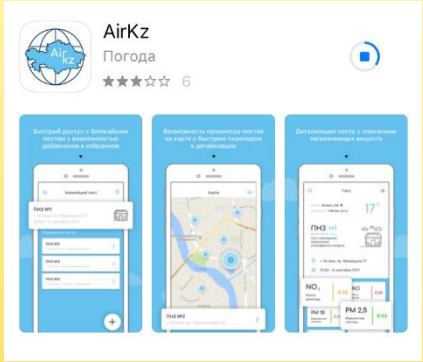
Основные источники

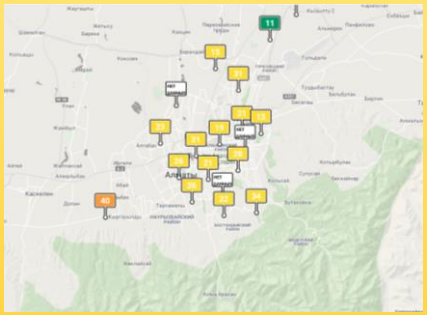
- Выхлопные газы автомобиля
- Переработка бензина и металлов
- Угольные электростанции
- Пищевая промышленность

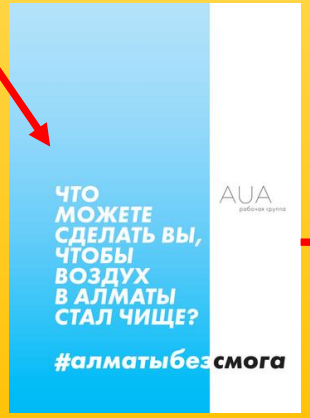
Вред для человека: может вызвать такие проблемы, как свистящее дыхание, кашель, простуда, грипп и бронхит

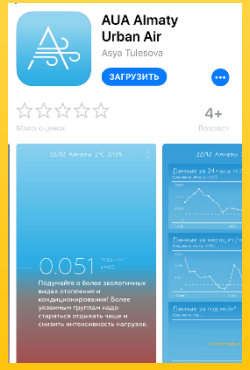
Кто проводит мониторинг?



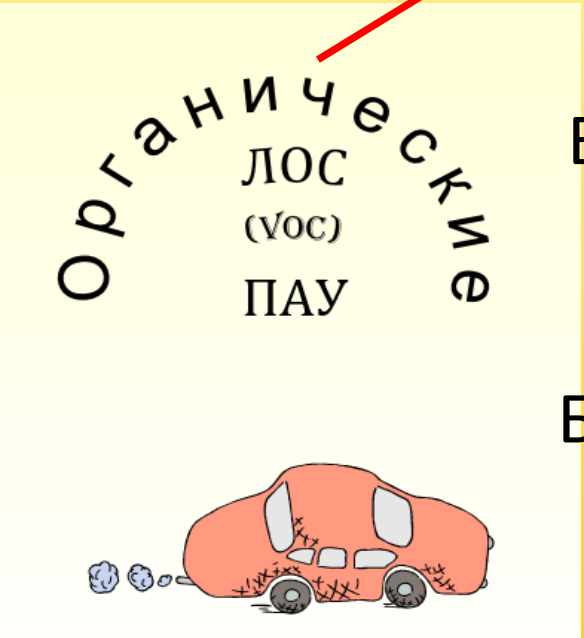








Кто мониторит?



В воздухе г.Алматы обнаружено более 100 ЛОС

↓

Бензол, толуол, этилбензол, о-ксилол, ПАУ

↓

Бензол – канцероген 1 группы опасности

↓

Методики анализа трудоемкие и дорогостоящие

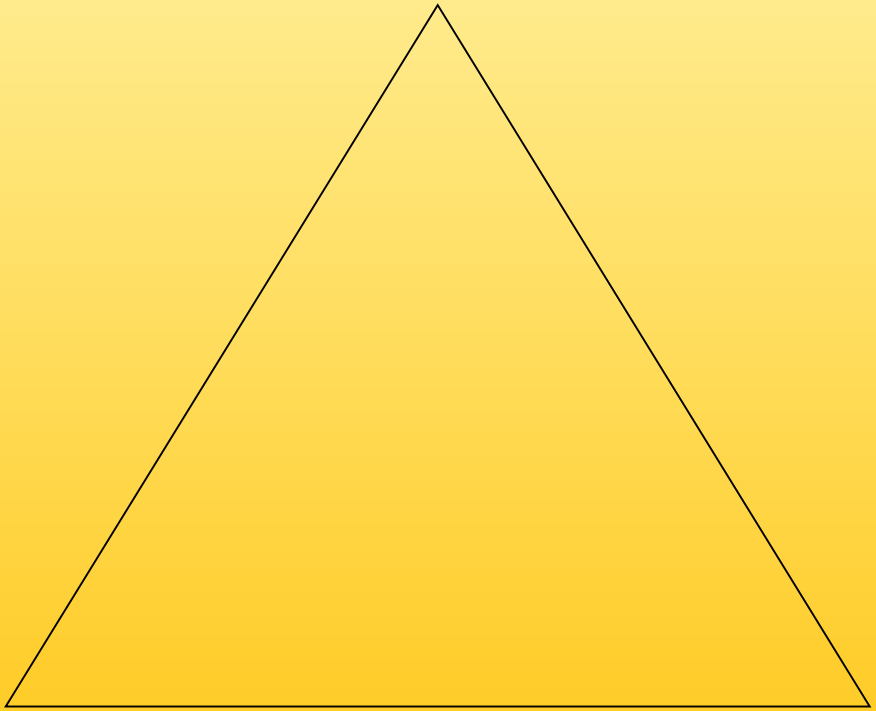
Методы определения ЛОС в воздухе

- Пропускание образцов воздуха через подходящий сорбент+ термодесорбция+ ГХ
- Пропускание образцов воздуха через подходящий сорбент+ экстракция растворителем+ ГХ
- Отбор проб воздуха в полимерные, стеклянные, стальные контейнеры + концентрирование аналитов + ГХ
- Непрерывный анализ концентраций ЛОС с использованием передвижных станций мониторинга и портативных устройств
- Требуется дополнительное дорогостоящее оборудование
- Трудо- и время затратные

Основные этапы анализа

- Постановка задачи
- Отбор проб
- Пробоподготовка
- Анализ
- Обработка данных и выдача отчета

Аналитический треугольник



Thanks to JF Focant

Характеристика современного количественного анализа

- Определение следовых концентраций
- Возможно перекрестное загрязнение
- Требуется эффективный контроль погрешностей
- Предпочтительны методы прямого определения (ЖХ-МС)

Методы анализа воздуха

- Непрерывные
- Требующие отбора и подготовки проб

Методы анализа воздуха

- Непрерывные

Профессиональные станции мониторинга качества воздуха

Газоанализаторы, сенсоры

Газоанализаторы

- Портативные
- Быстрые
- Простые и недорогие
- Надежные
- Более низкие селективность, чувствительность и точность

Газоанализаторы

- Взвешенные частицы, PM_{10}, $PM_{2.5}$
- SO_2
- O_3
- CO
- NO_2

Принцип газоанализаторов

- Спектроскопические (УФ-Вид, ИК, X-Ray)
- Электрохимические
- Газохроматографические
- Масс-спектрометрические
- Гибридные

Методы анализа воздуха

- Требующие отбора и подготовки проб

Современные инструментальные методы анализа

Классификация методов анализа

Неорганические соединения

Атомно-абсорбционная спектроскопия;

Рентгено-флюоресцентный анализ;

Электронная спектроскопия;

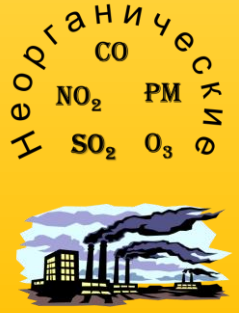
Фотоколориметрия;

Масс-спектрометрия;

Ионная хроматография;

Амперометрия;

Потенциометрия



Органические соединения

Электронная спектроскопия;

Фотоколориметрия;

ИК-спектрометрия;

Газовая хроматография;

Жидкостная хроматография;

Масс-спектрометрия;

Ядерно-магнитный резонанс;

Амперометрия

Насосы

- **Различаются по типу**
  - Для адсорбционных трубок
  - Для жидких поглотителей и надувных контейнеров
  - Гибридные

SKC 222 Series

Характеристики насосов

- Производительность (мл/мин)
- Масса и размеры
- Возможность программирования по времени
- Время работы от батареи
- Возможность подключения к компьютеру

Насосы

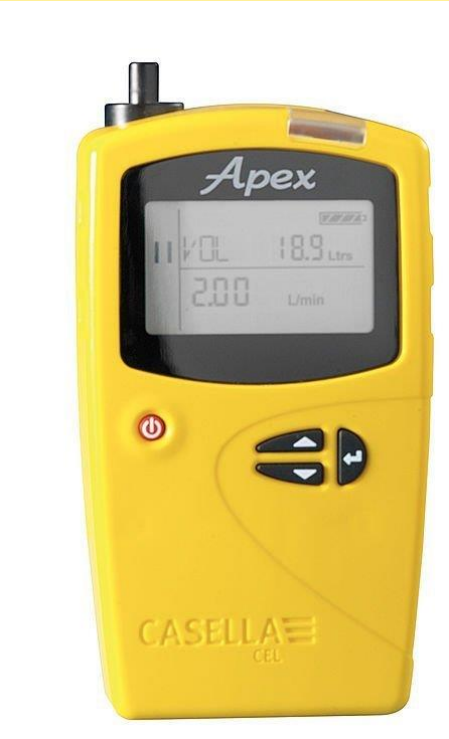
SKC AirChek XR5000

5-5000 mL/min

SKC AirChek 2000

5-3250 mL/min

Casella Apex



5-5000 mL/min

Калибровка насосов

- Калибратор SKC Defender
- Точность 1%

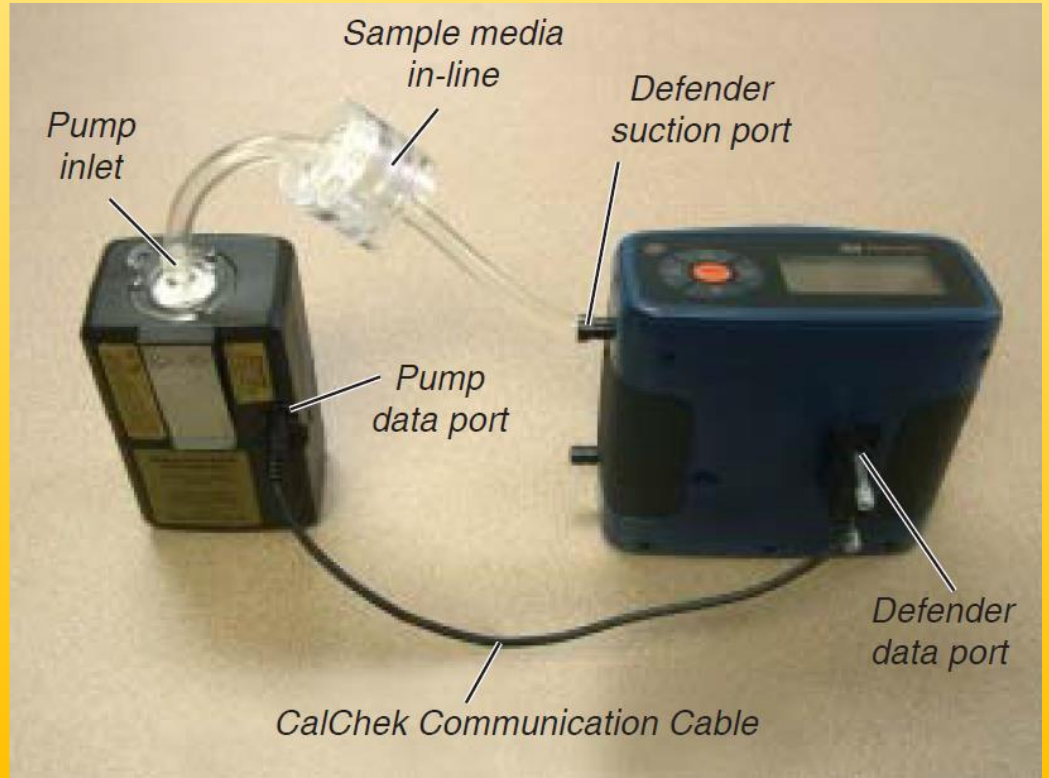
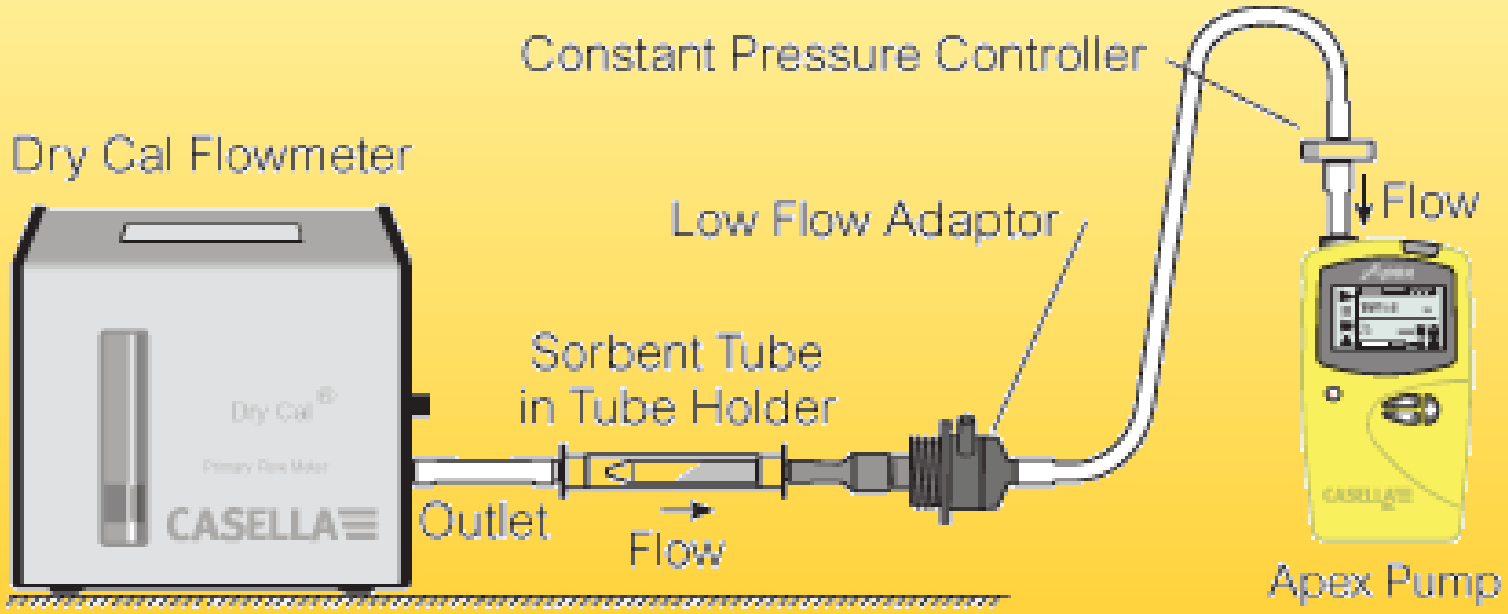
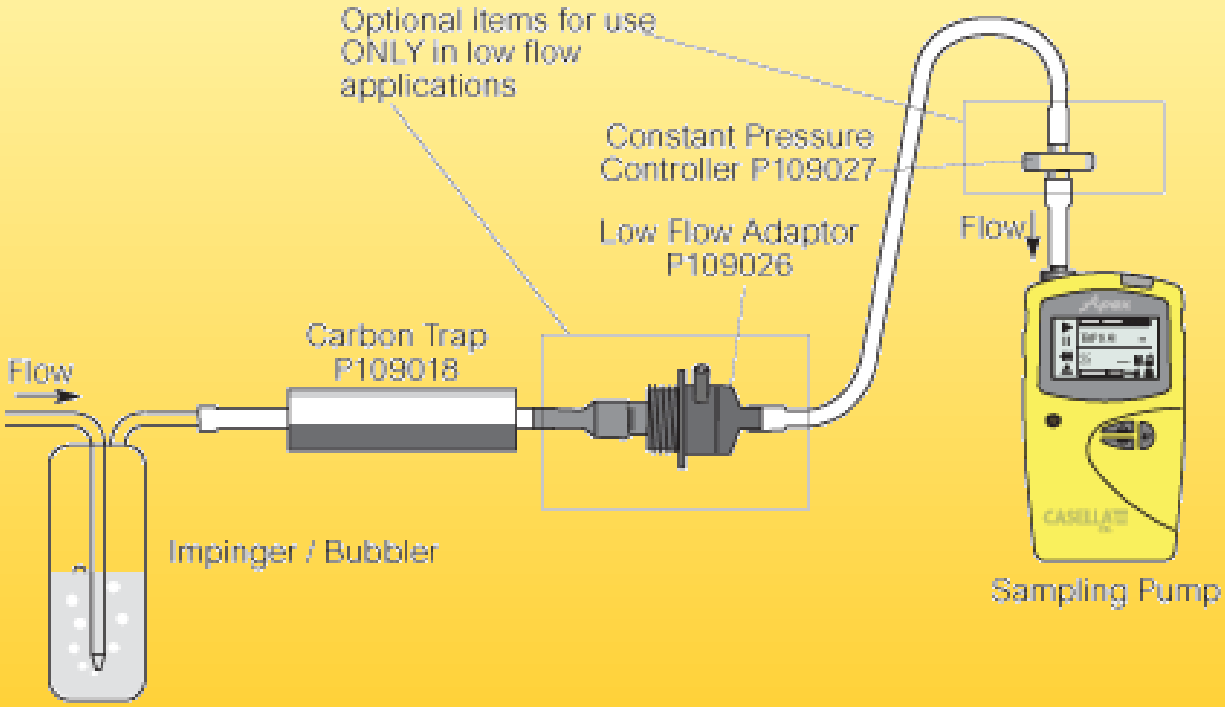


Схема отбора (сорбционная трубка)



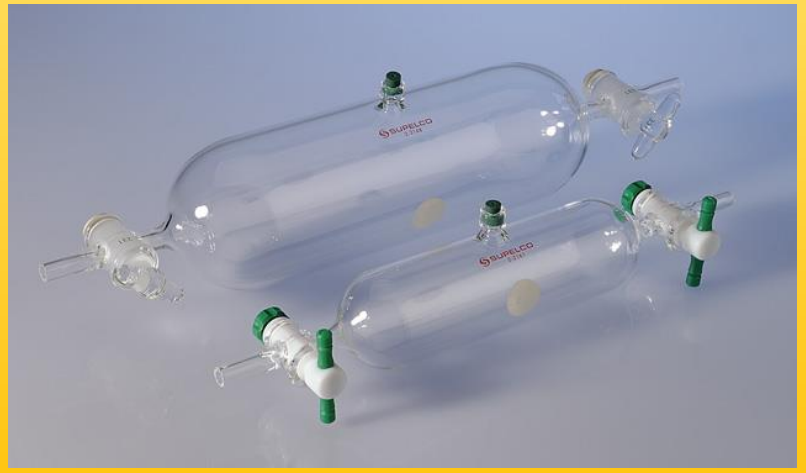
http://www.casellameasurement.com/knowledgebase-introduction-to-air-sampling.htm

Схема отбора (барботер)



http://www.casellameasurement.com/knowledgebase-introduction-to-air-sampling.htm

Контейнеры для отбора воздуха



Особенности контейнеров

- Проба в исходном виде
- Простота отбора, возможность отбора средневзвешенной пробы
- Громоздкие
- Отсутствует концентрирование (>99,9% воздух)
- Адсорбция аналитов на внутренних стенках

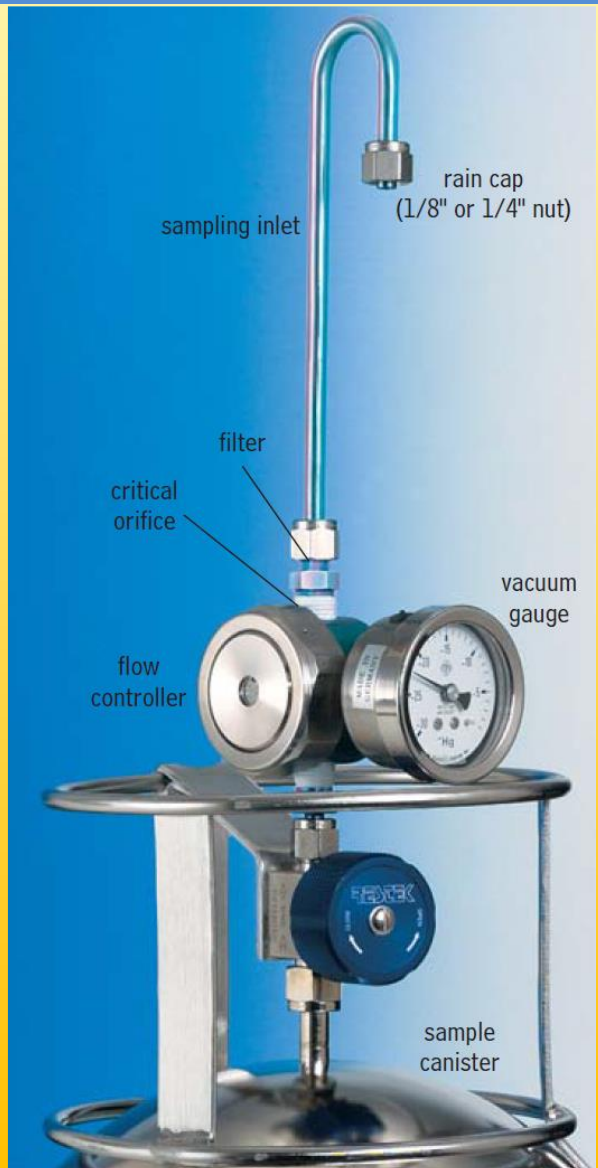
Перенос пробы в сорбционную трубку

Вакуумированные контейнеры

- Макс. вакуум 10 мТорр, давление 40 psig
- Объем 0,85-35 л
- Внутренние стенки деактивируют силоксанами
- Кондиционируют продувкой чистым газом
- Перед использованием проверяют герметичность

Средневзвешенная проба

- В вакуумированный контейнер
- Задать поток
- Контроллер поддерживает постоянную скорость потока при снижении уровня вакуума



Барботеры

Особенности барботеров

- Простые в использовании и анализе
- Дериватизация в поглотителе
- Возможность последовательного соединения
- Потери летучих аналитов и растворителя
- Невысокая чувствительность метода

Сорбционные трубки

Особенности сорбционных трубок

- Высокая эффективность улавливания
- Дериватизация в трубке
- Возможно последоват. заполнение сорбентами
- Ограничения по скорости потока
- Трудоемкость и сложность десорбции

Типы сорбционных трубок

По методу десорбции

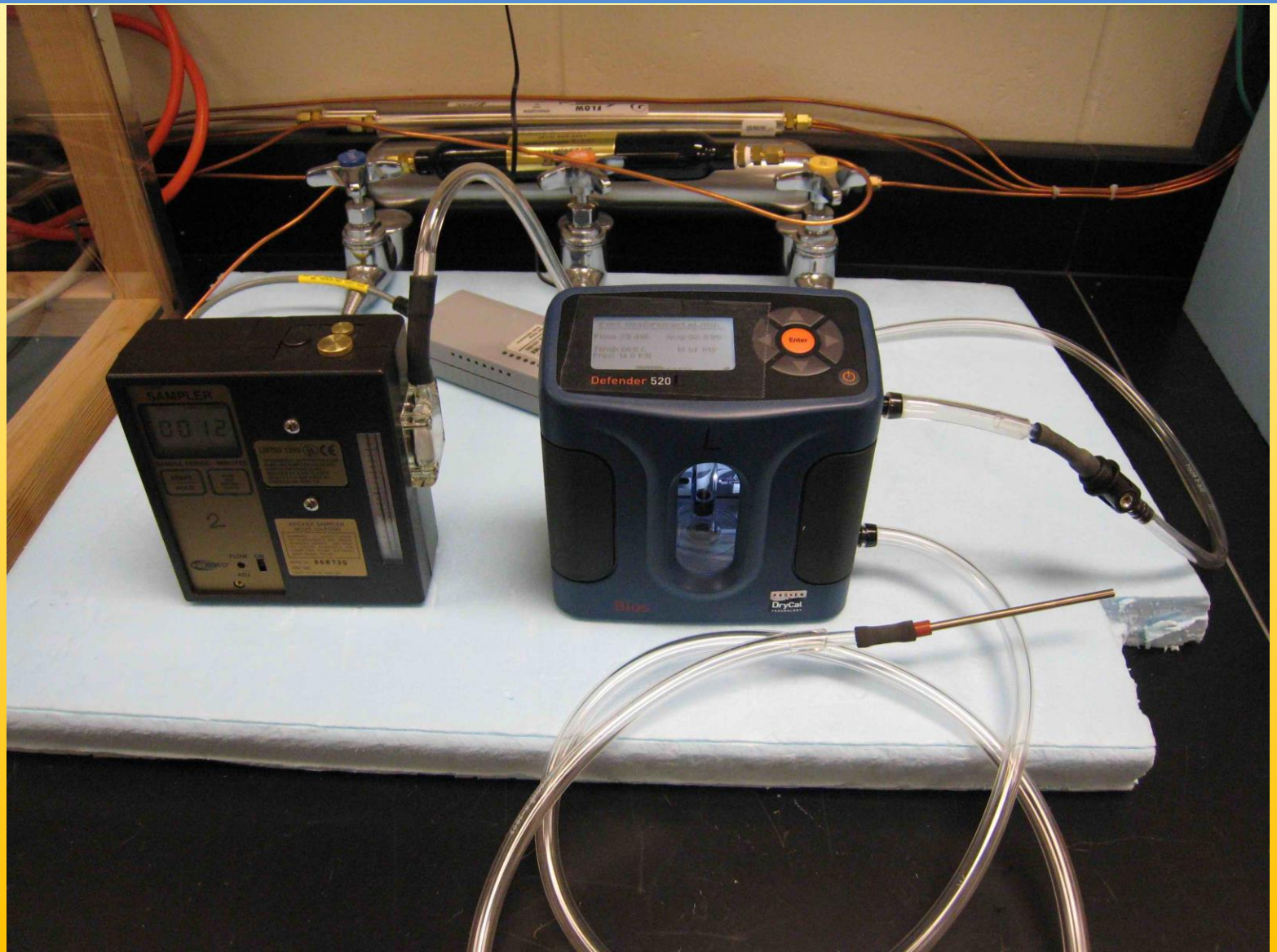
- Для десорбции растворителем
- Для термодесорбции

  - для каждого типа термодесорбера свои трубки

Адсорбенты

- Активированный уголь
- Tenax TA, GC
- Кабопак
- Карбосив
- Карбовакс

Отбор на сорбционную трубку



Метод US EPA TO-17

Определение летучих органических соединений в атмосферном воздухе с использованием активного отбора на сорбционные трубки

Основные аналиты:

- Ароматические углеводороды
- Галогенуглеводороды

ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 16017-1— 2007

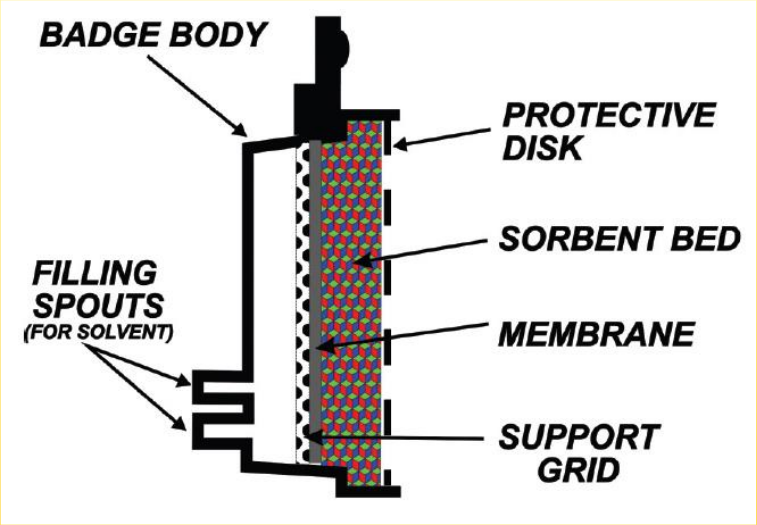
ВОЗДУХ АТМОСФЕРНЫЙ, РАБОЧЕЙ ЗОНЫ И ЗАМКНУТЫХ ПОМЕЩЕНИЙ

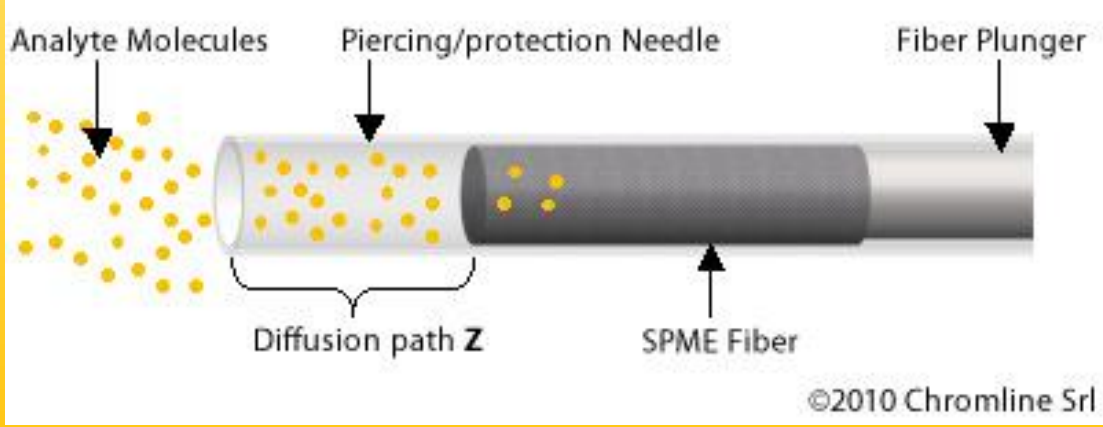
Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках

Часть 1

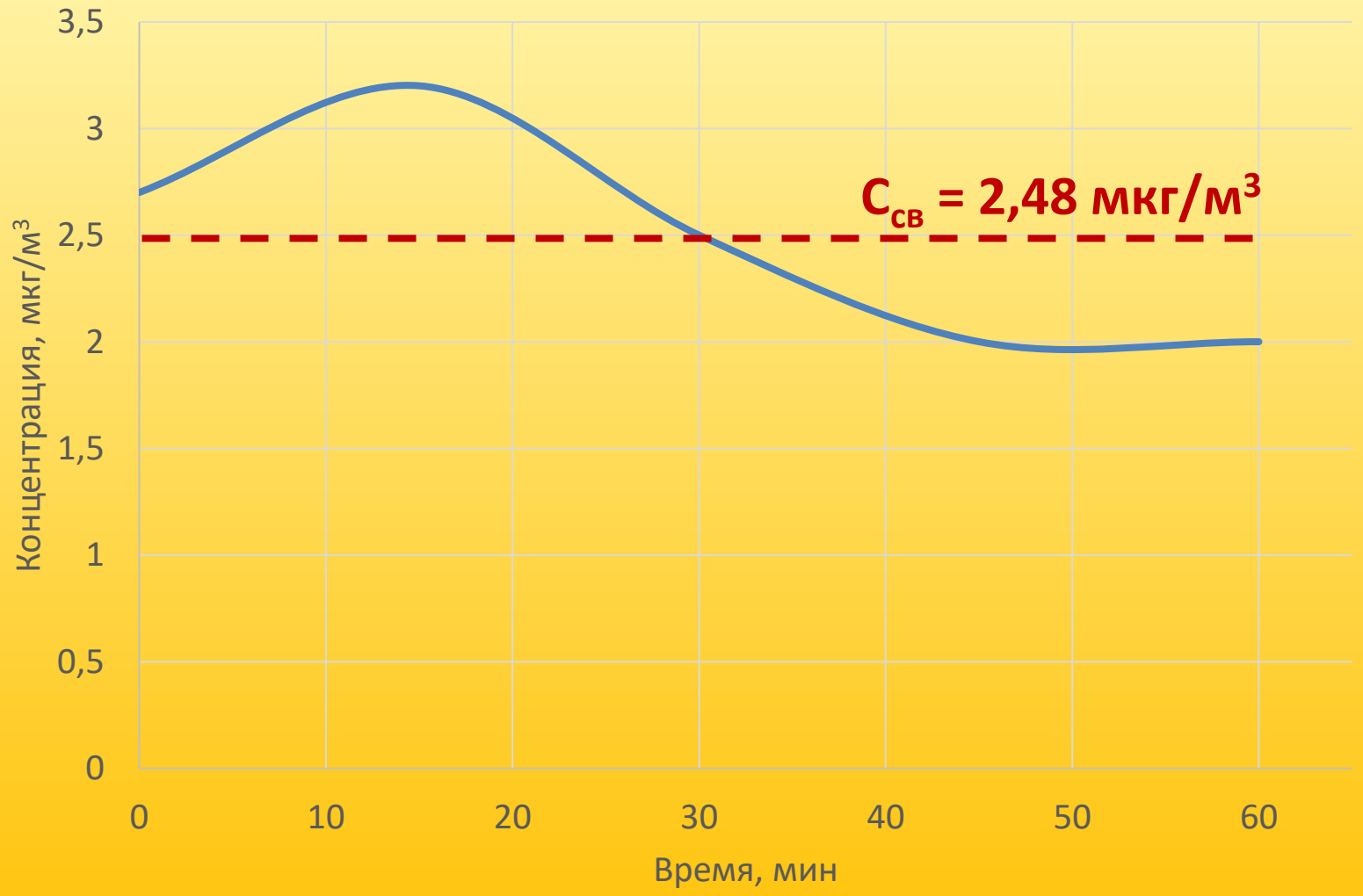
Отбор проб методом прокачки

Пассивный пробоотбор





Средневзвешенная концентрация



Закон Фика

$$Q = D\,(A/L)\,C\,T$$

Q – масса аналита в сорбенте (нг)

D – коэффициент диффузии ($см^2$/мин)

A – площадь сечения диффузионного пути ($см^2$)

L – длина диффузионного пути (см)

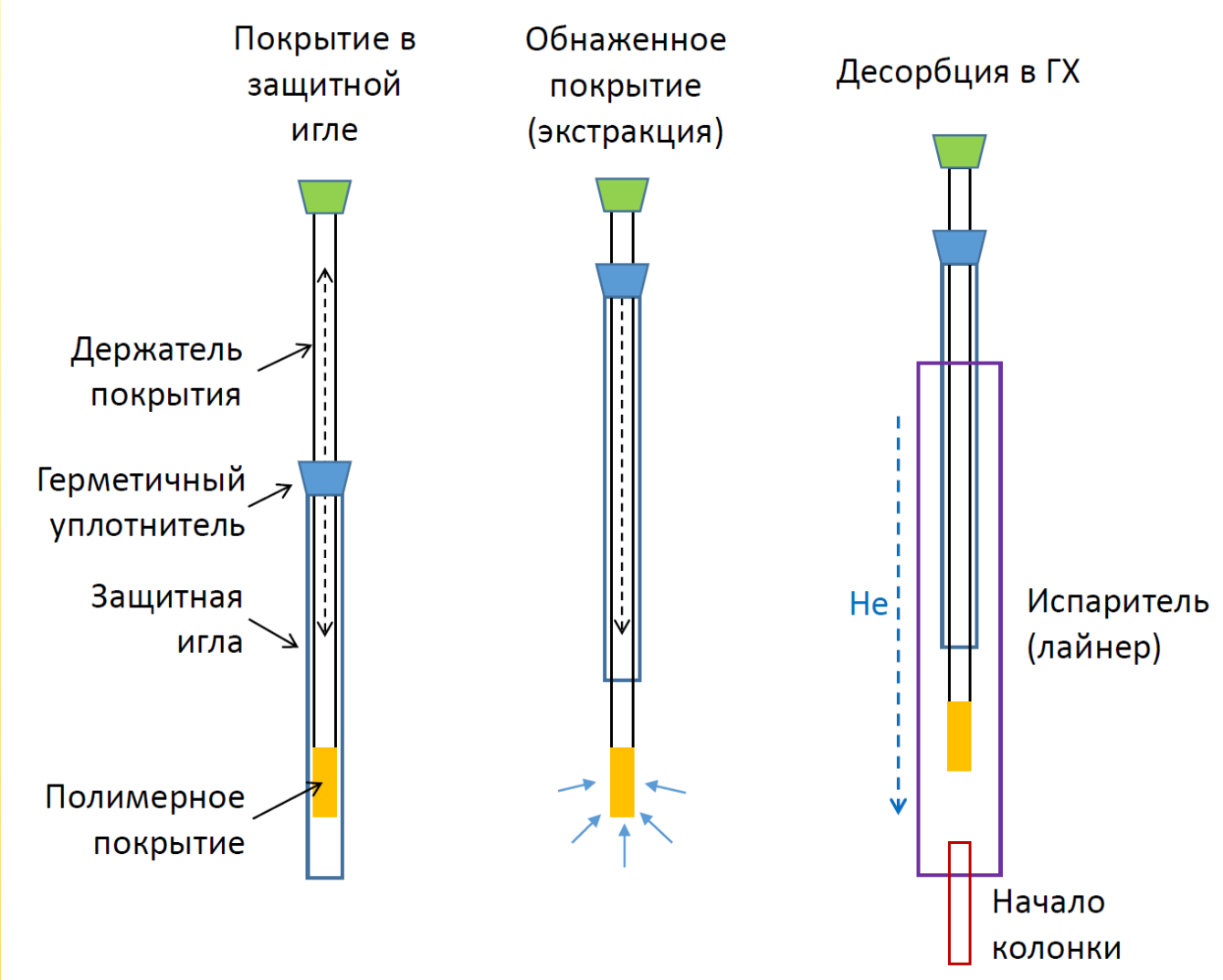
C – концентрация аналита в воздухе ($мг/м^3$)

T – время отбора пробы (мин)

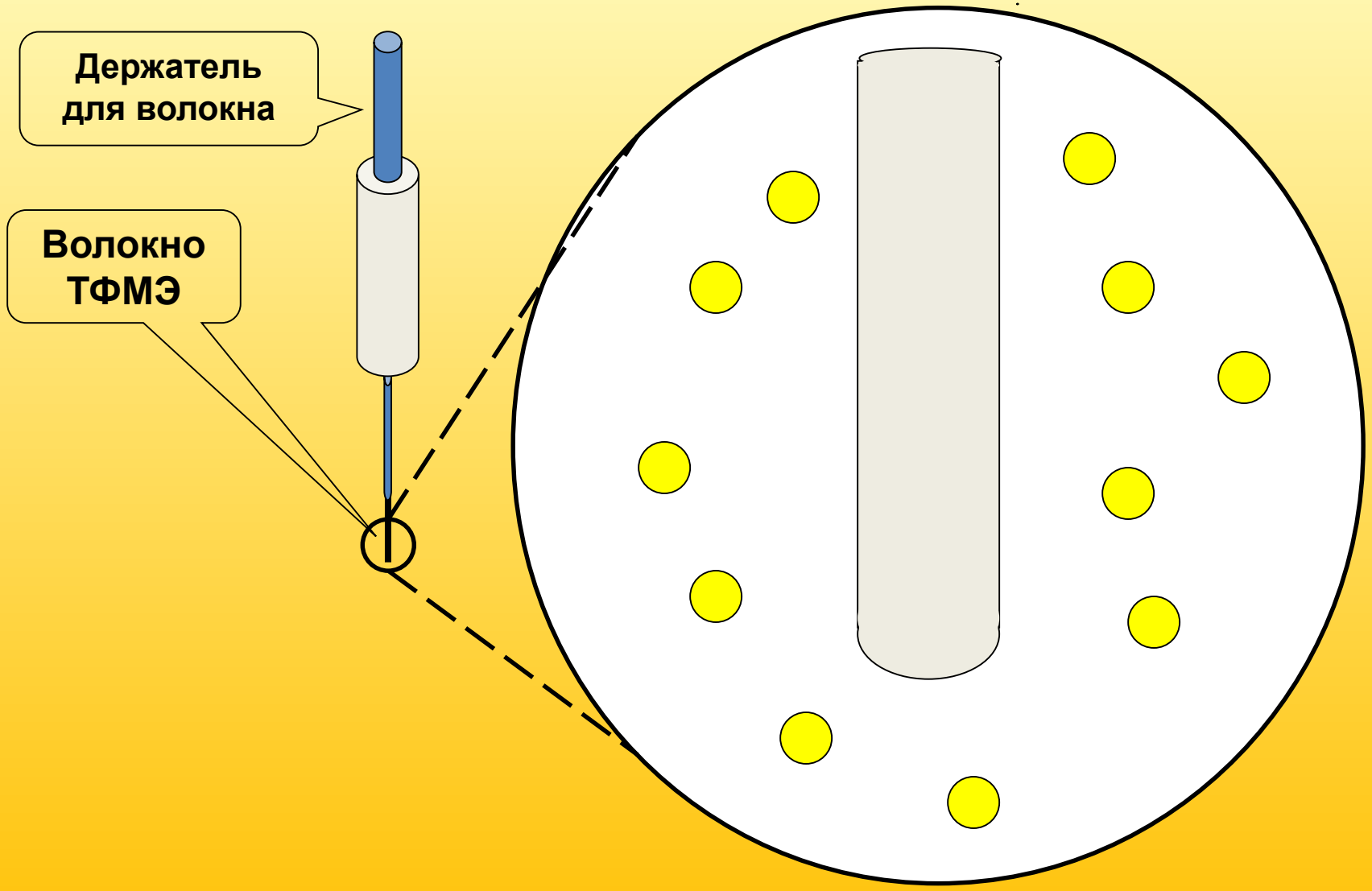
Особенности пассивного отбора

- Простота и дешевизна
- Дериватизация в адсорбенте
- Идеальный для средневзвешенных концентраций
- Требуется длительное время отбора
- Возможна десорбция при сильных колебаниях концентраций аналитов

Твердофазная микроэкстракция



Твердофазная микроэкстракция


Держатель
для волокна
Волокно
ТФМЭ

Твердофазная микроэкстракция

Анализ методом ГХ/МС

Идентификация и количественное определение загрязнителей

Особенности ТФМЭ

- Простота отбора и анализа
- Очень высокая чувствительность
- Возможность полной автоматизации
- Дериватизация в покрытии
- Сложность калибровки

Основные проблемы

- Сложность и трудоемкость пробоотбора
- Сложность и ненадежность оборудования
- Апробация методик для новых загрязнителей

Совершенствование

- Разработка недорогих и быстрых методик
- Совершенствование пассивного отбора
- Оборудование для непрерывного мониторинга
- Повышение чувствительности методик

Современные инструментальные методы анализа

Что такое хроматография?

- Хроматография – **физический метод разделения**, в котором вещества разделяются между двумя фазами, одна из которых **стационарная**, а другая движется через нее в определенном направлении (**подвижная фаза**)

Газовый хромато-масс-спектрометр Agilent 7890A/5975C

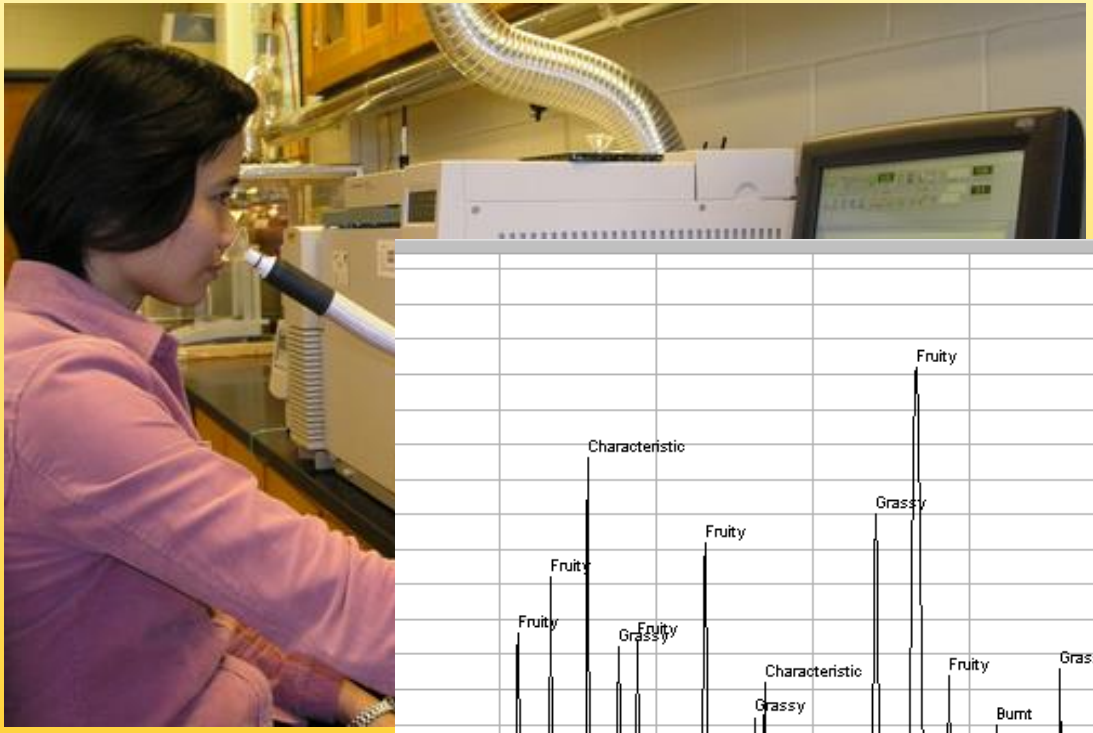
Преимущества хроматографических методов анализа

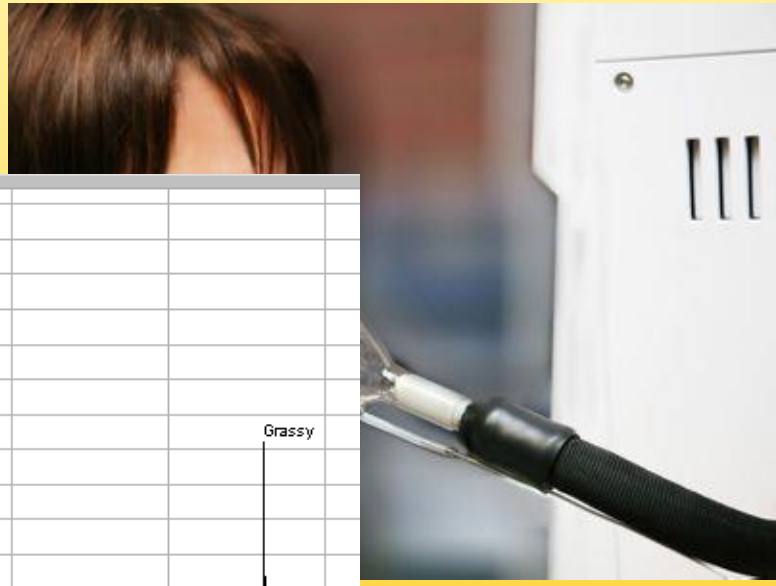
- Высокая селективность
- Высокая чувствительность (до 1 пг/л или 1 пг/кг)
- Возможность одновременного определения множества аналитов (до 1000 пестицидов)
- Высокая точность анализа
- Возможность минимализации пробоподготовки

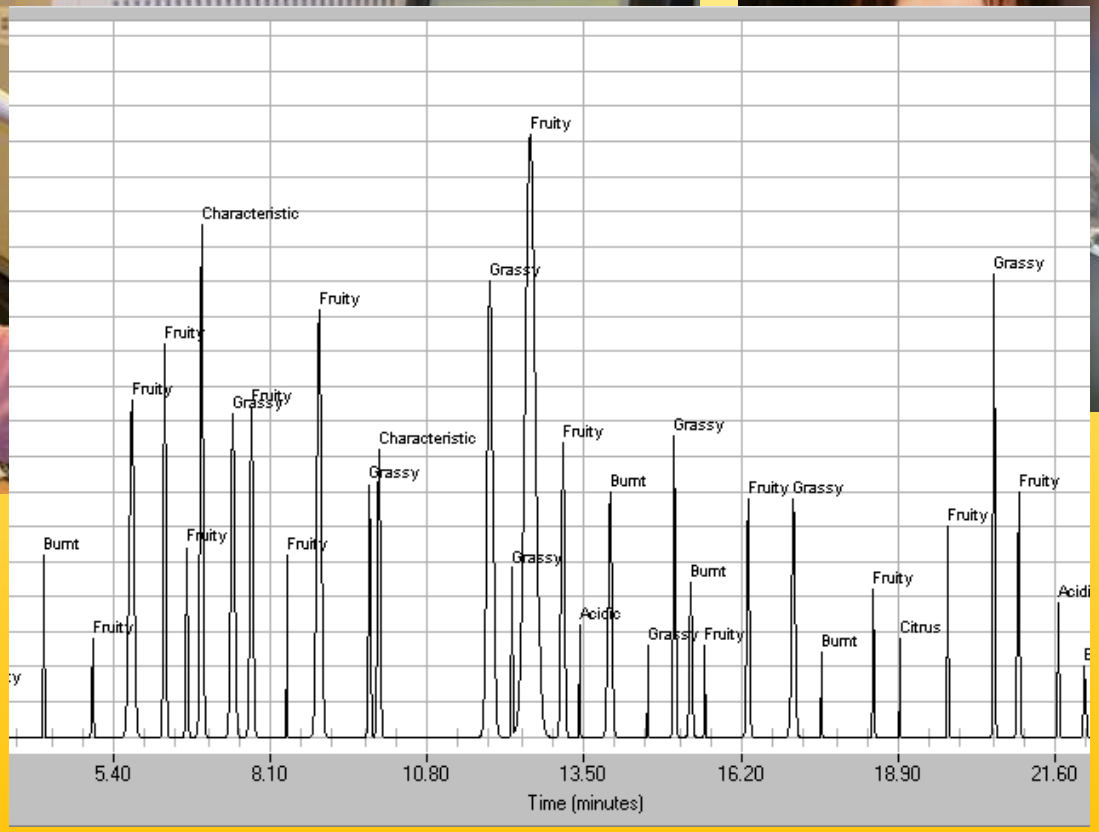
Ход ГХ анализа

1) Откалибровать отклик детектора
2) Отобрать образец воздуха
3) Подготовить образец к анализу
4) Проанализировать, получить площадь пика
5) Пересчитать площадь пика на концентрацию

Ольфактометрический детектор







Характеристичный запах, вызванный разделенными соединениями образца

Характерис-
тика запаха

Гедонический тон

Интенсив-
ность запаха

Основные характеристики ГХ-МС

- Одновременное **разделение и идентификация**

(единственный метод, позволяющий это сделать)

- Огромный массив информации за 1 анализ
- Очень высокая чувствительность в режиме регистрации выбранных ионов (SIM)
- Возможность одновременного чувствительного определения большого количества аналитов

Наиболее чувствительные МС

- МС высокого разрешения (времяпролетный или магнитно-секторный): высокая чувствительность и идентификация по точным массам ионов

- Тандемные МС (квадруполь-квадруполь, квадруполь-времяпролетный): высокая чувствительность

Газовый хроматограф с масс-спектрометром высокого разрешения

- Определение диоксинов, фуранов, ПХБ и др.
- Идентификация по точным массам (очень быстрый высокочувствительный скрининг)

LECO GC-HRT 4D

Лучший прибор для идентификации летучих загрязнителей

Thermo Q Exactive GC

Лучший прибор для идентификации структуры неизвестных летучих загрязнителей

Полулетучие органические соединения методом ГХ-МС

METHOD 8270C

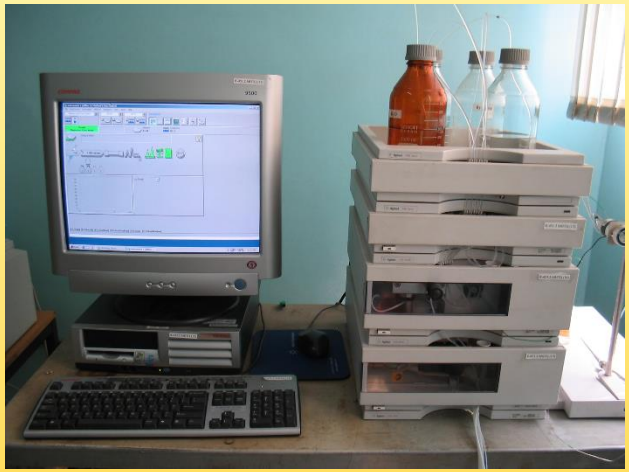
SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS
BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (GC/MS)

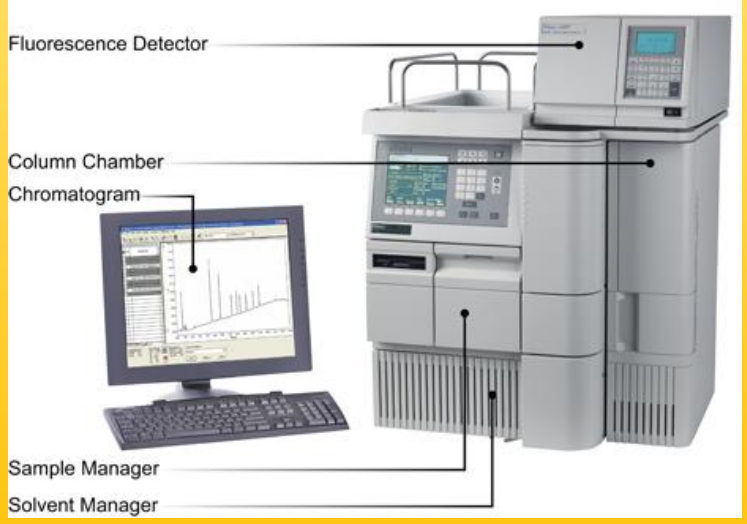
1.0 SCOPE AND APPLICATION

1.1 Method 8270 is used to determine the concentration of semivolatile organic compounds in extracts prepared from many types of solid waste matrices, soils, air sampling media and water samples. Direct injection of a sample may be used in limited applications. The following compounds can be determined by this method:

Одновременное определение более 300 загрязнителей в образцах воды

ВЭЖХ системы





Thermo Exactive Orbitrap LC-MS

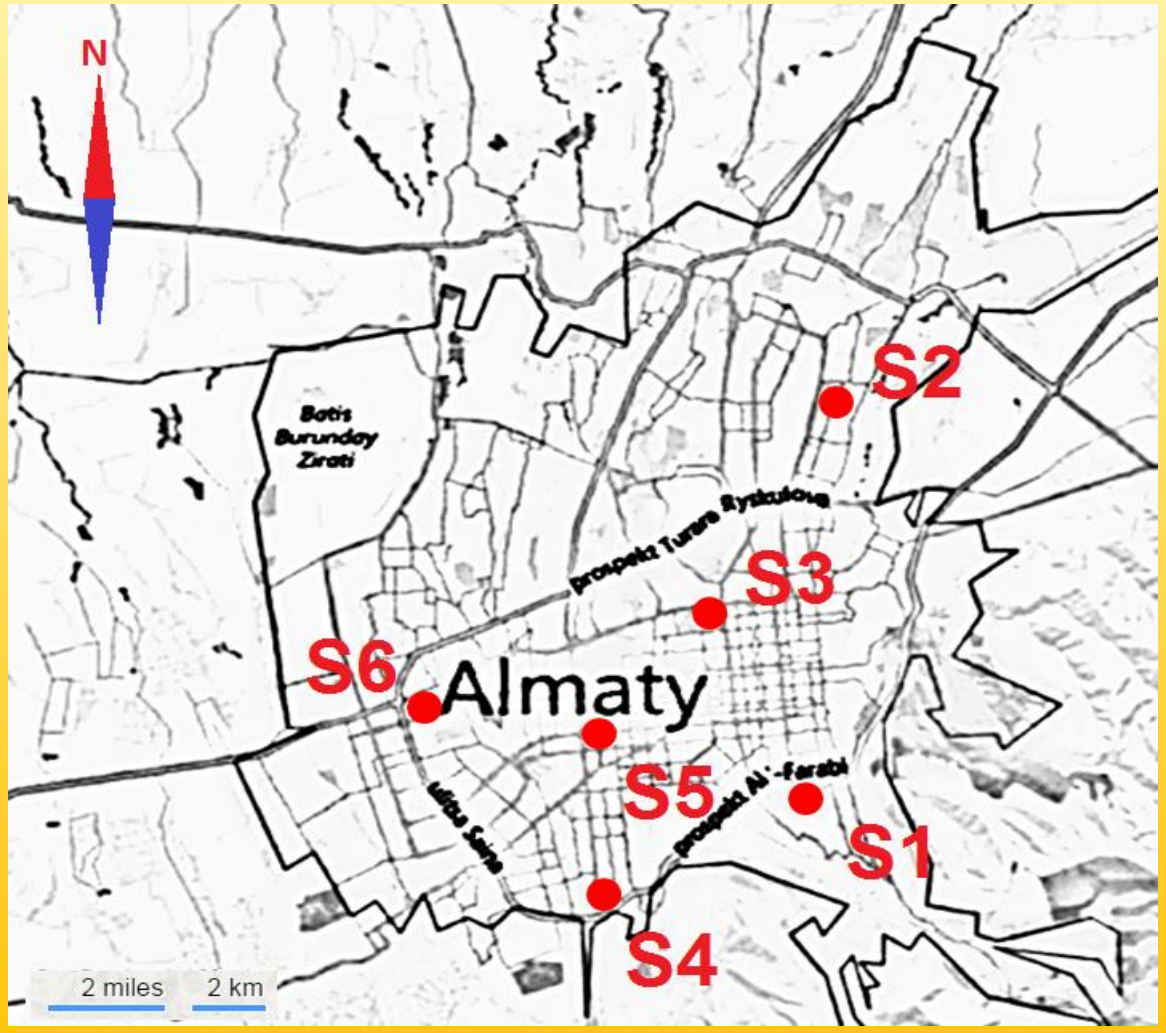
Быстрый скрининг пестицидов и фармацевтических средств

Скрининг

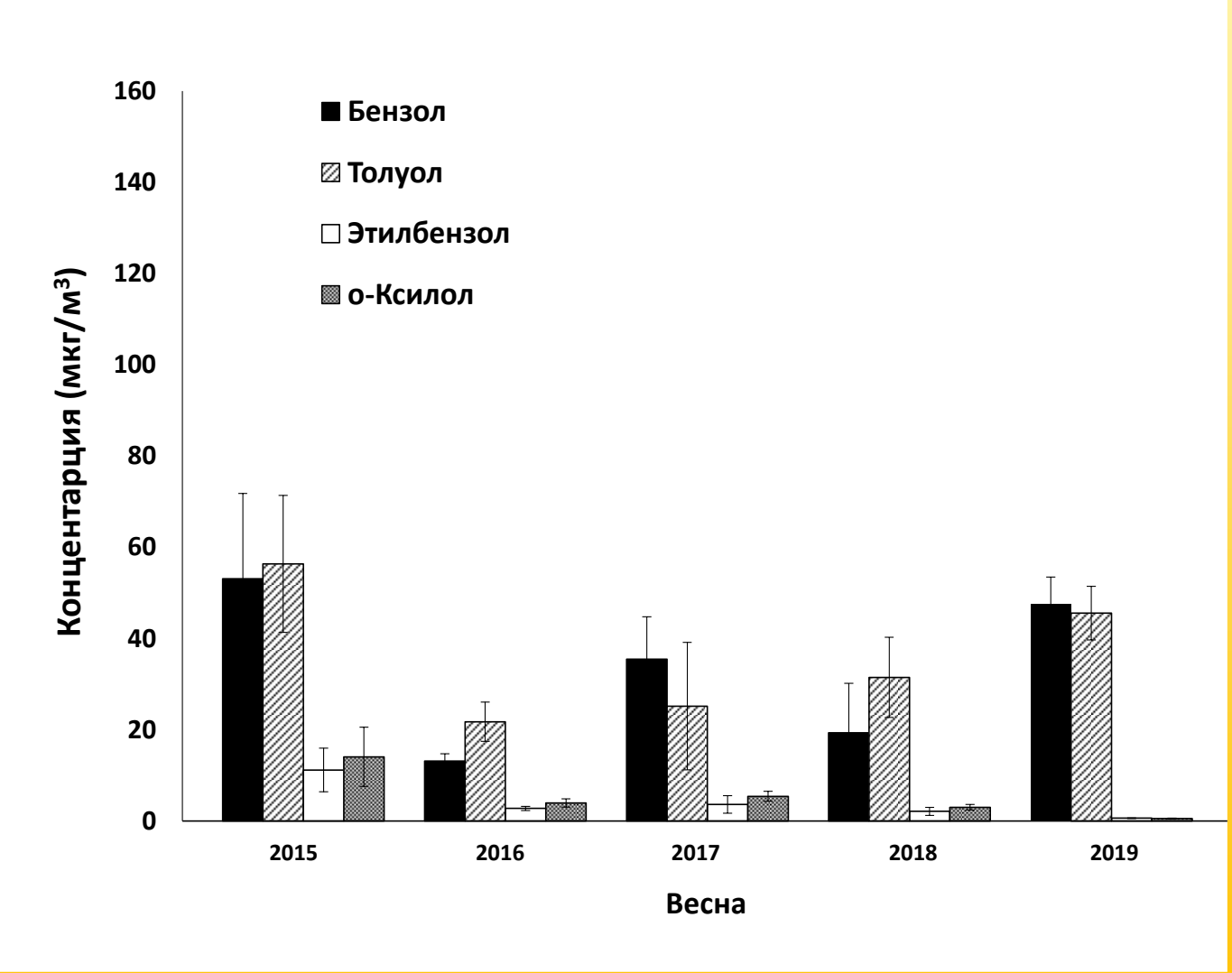
- Быстрая идентификация загрязнителей
- Не требует наличия стандартов и калибровки
- Позволяет отбросить незагрязненные образцы
- Позволяет выбрать целевые загрязнители
- Позволяет повысить эффективность обследования новых объектов анализа

Мониторинг воздуха в г. Алматы

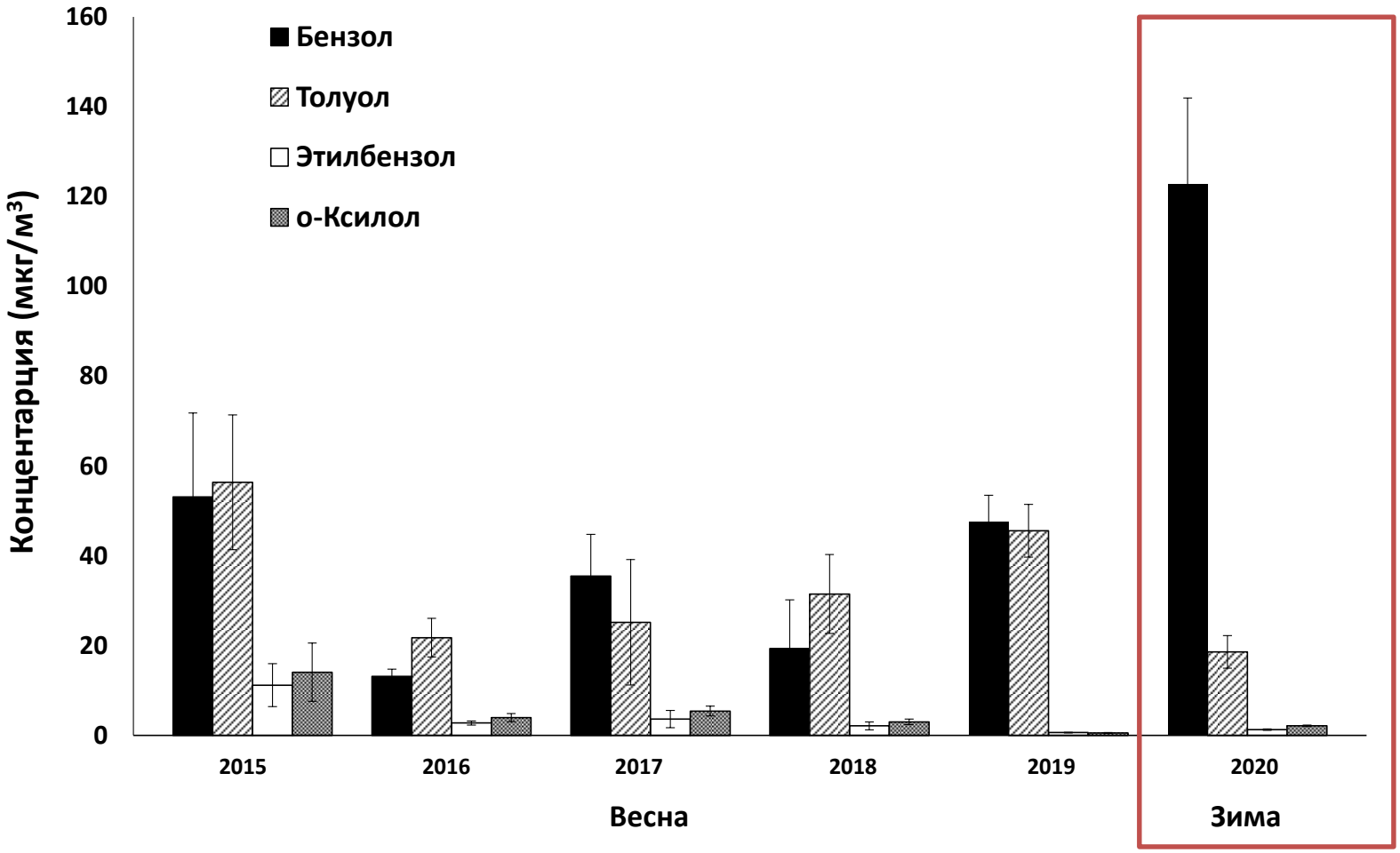
Карта мест отбора проб воздуха в различных районах г. Алматы



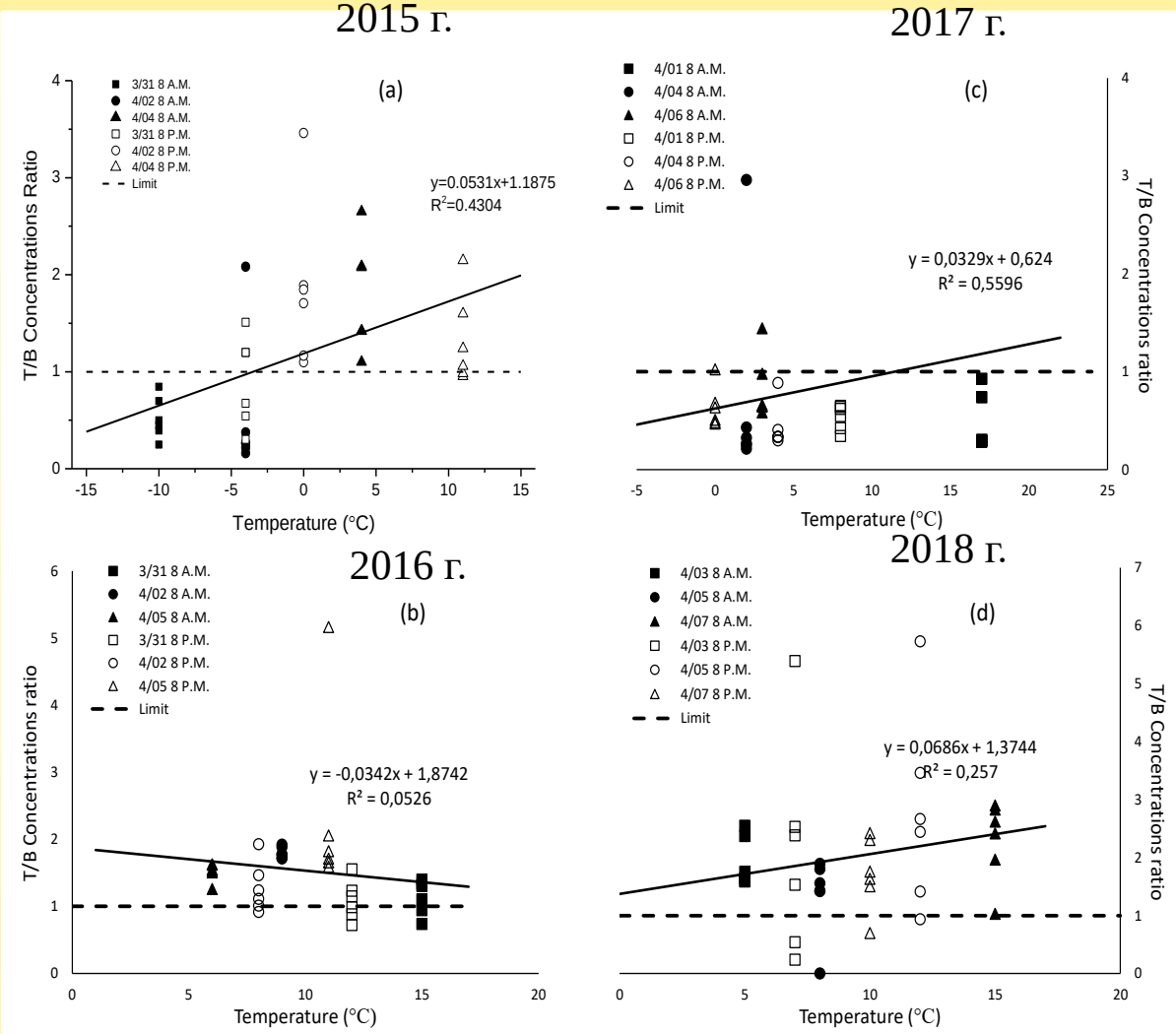
Концентрации БТЭК в г.Алматы



Концентрации БТЭК в г.Алматы



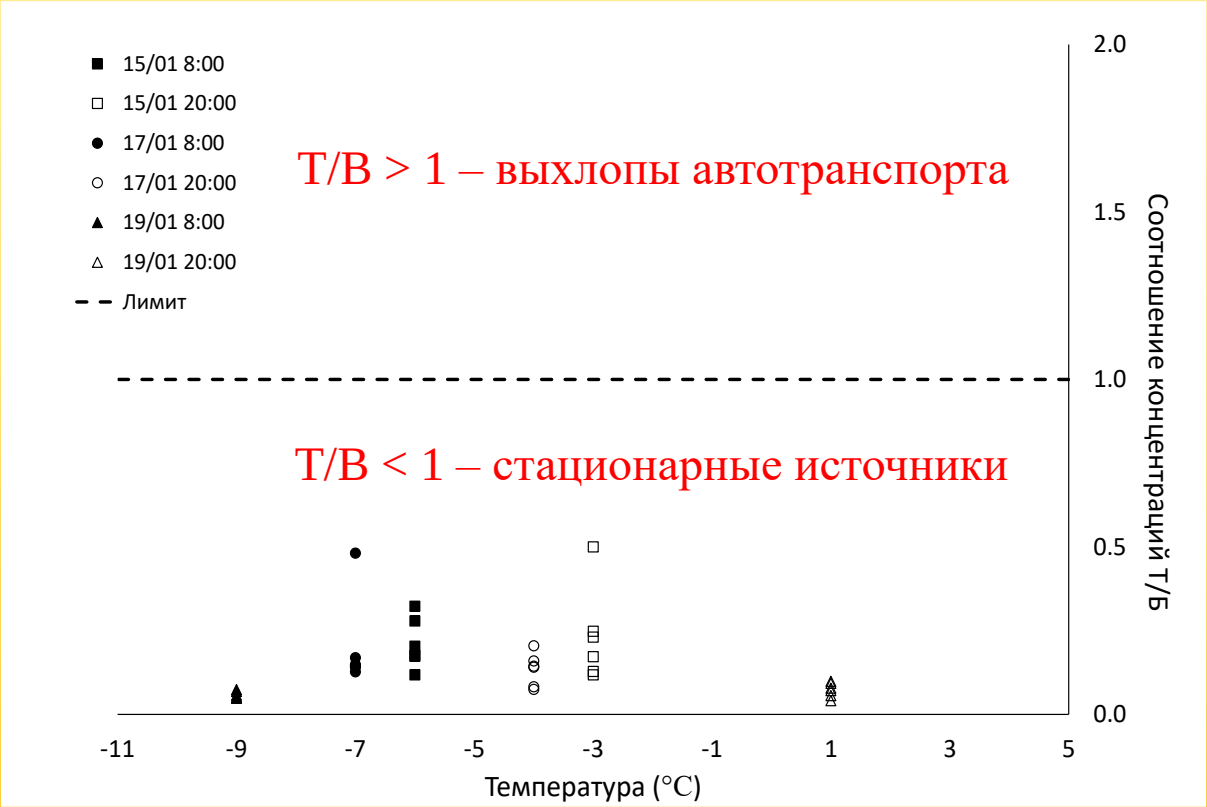
Определение источников

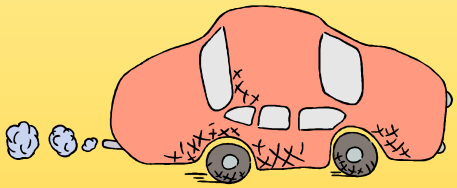


T/B > 1 – выхлопы автотранспорта

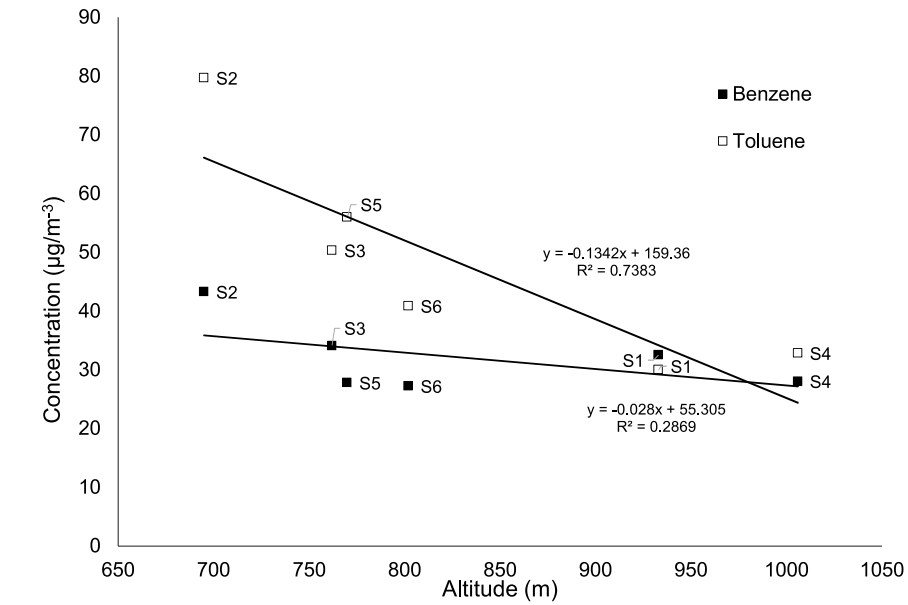
T/B < 1 – стационарные источники

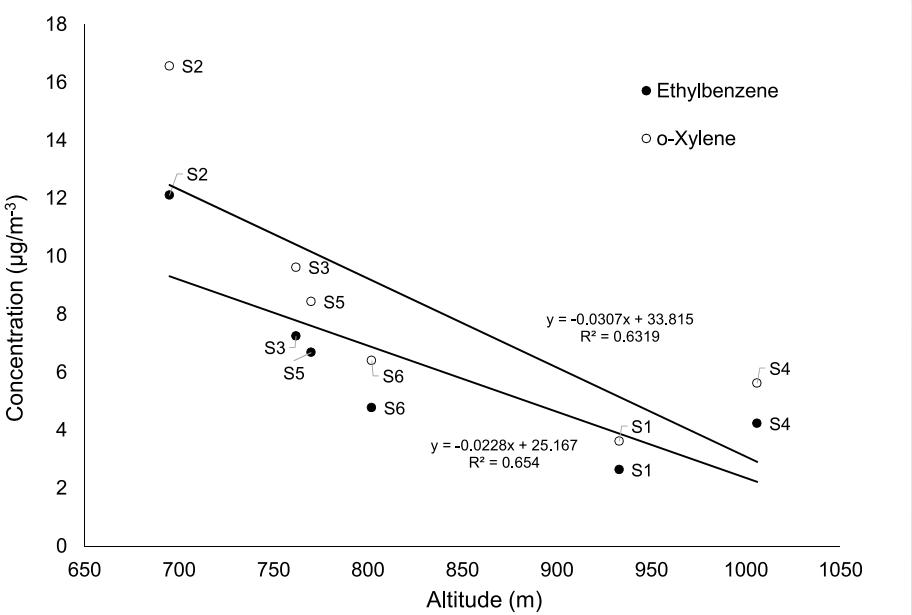
Определение источников зимой 2020 года



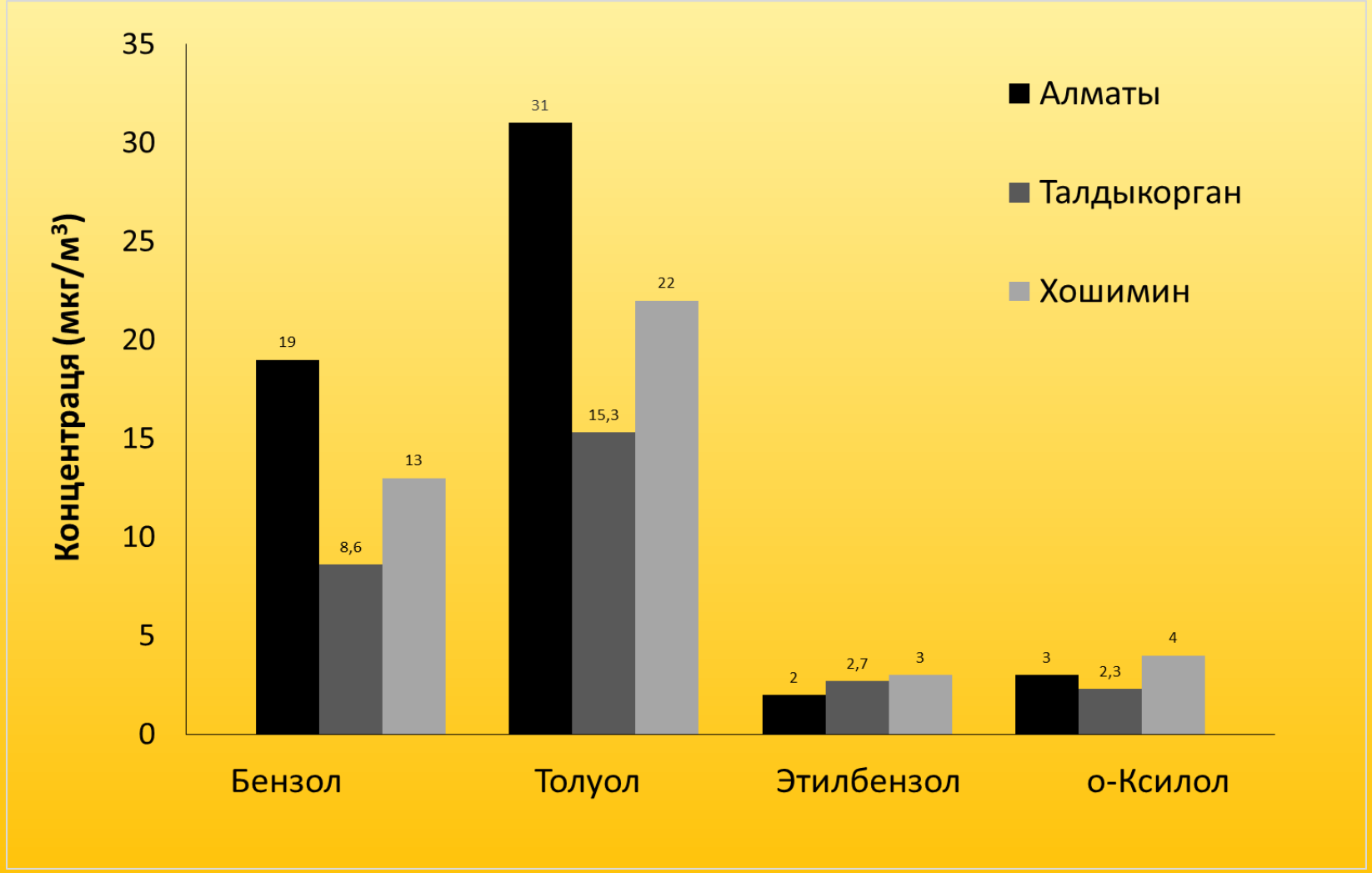


Концентрации БТЭК обратно пропорциональны высоте точек отбора над уровнем моря

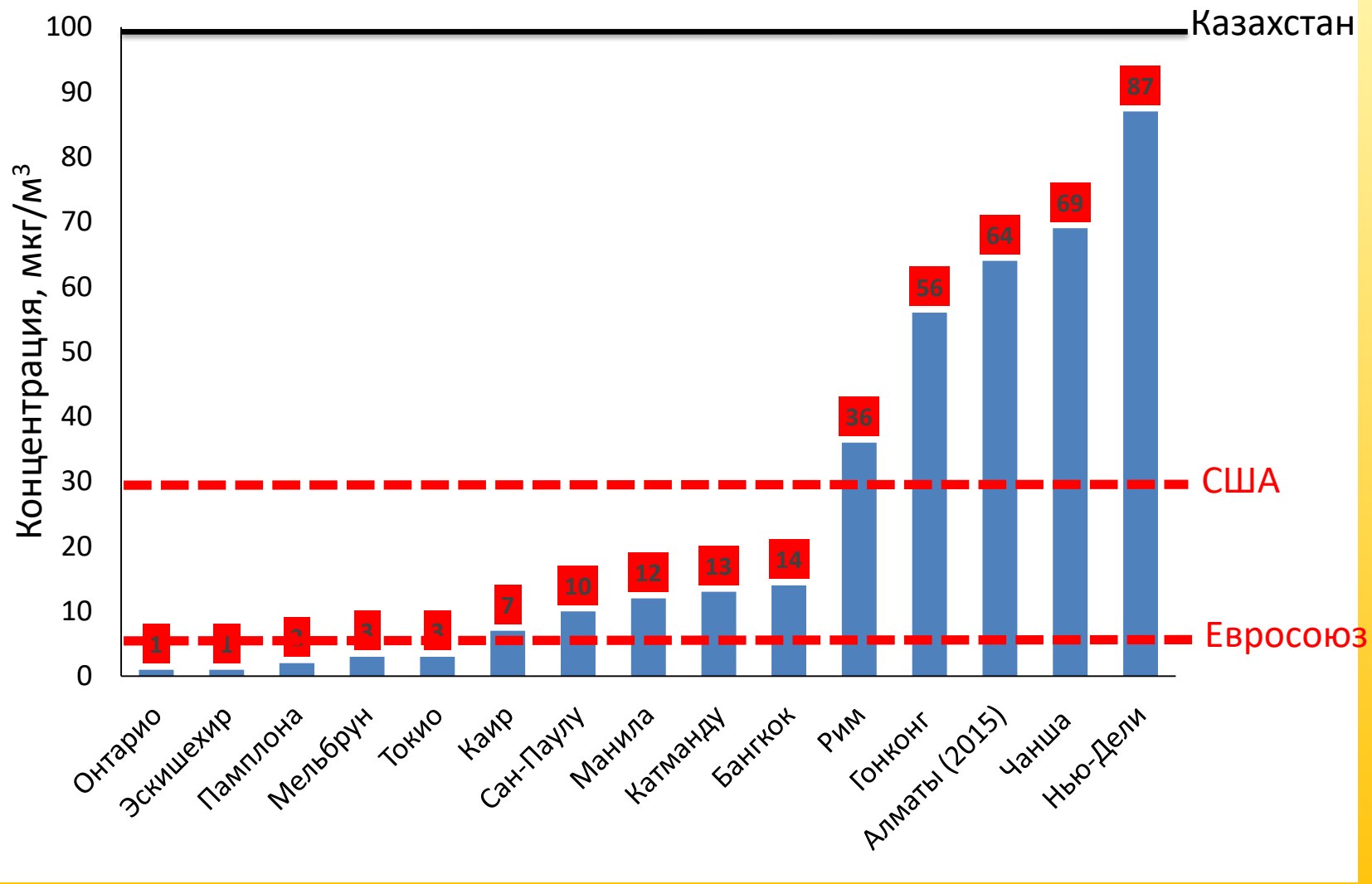




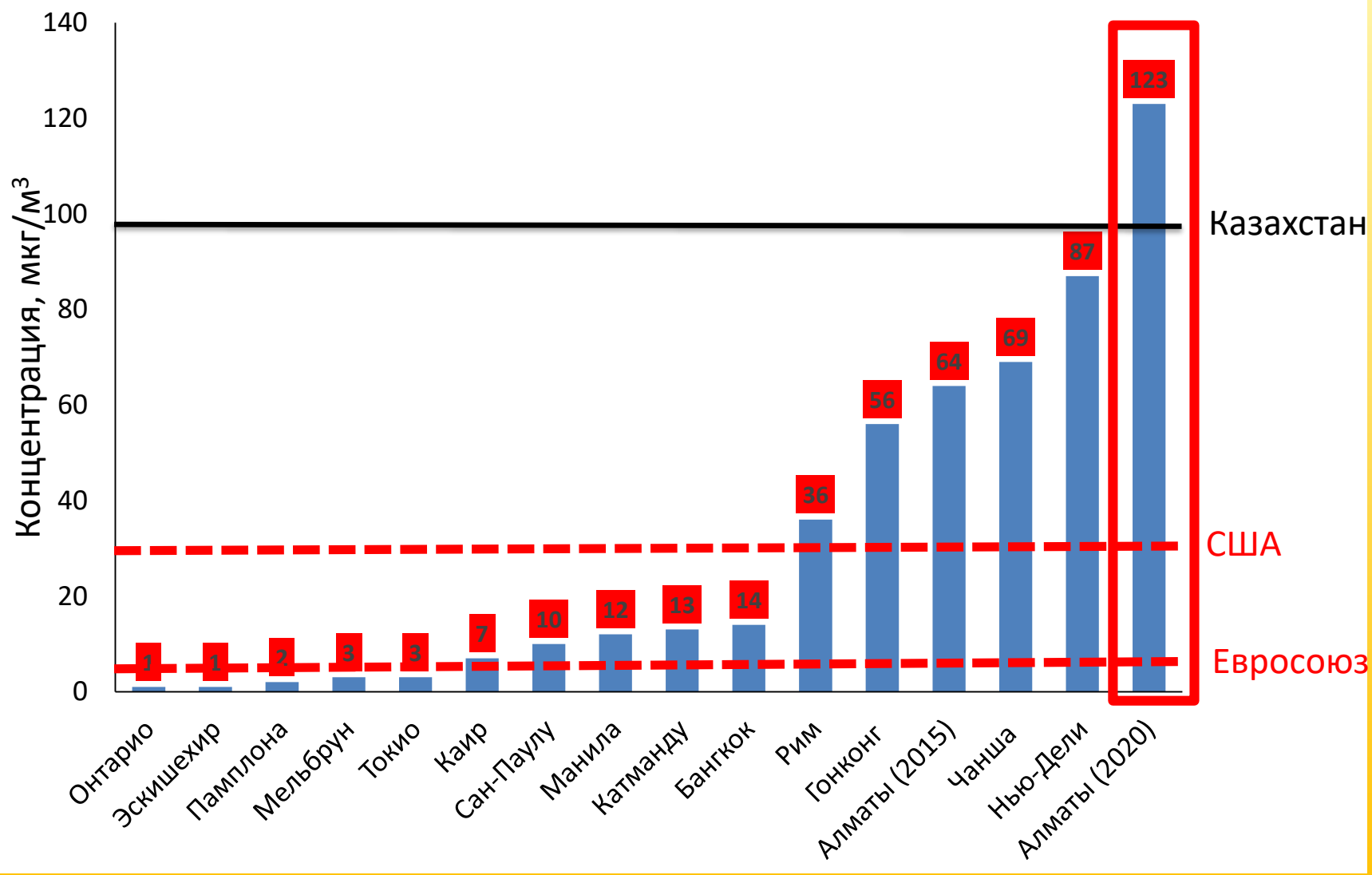
Концентрации БТЭК в разных городах , март 2018



Концентрации бензола в мире



Концентрации бензола в мире



Нормы концентраций загрязнителей

Загрязнитель	Норма ЕС	Норма СНГ
Взвешенные частицы PM2.5 PM10	25 мкг/м^3 (24 ч) 10 мкг/м^3 (1 год) 50 мкг/м^3 (24 ч) 20 мкг/м^3 (1 год)	160 мкг/м^3 (макс. раз) 35 мкг/м^3 (24 ч)
NO_2	200 мкг/м^3 (1 час) 40 мкг/м^3 (1 год)	40 мкг/м^3 (24 ч) 200 мкг/м^3 (макс. раз)
Бензол	5 мкг/м^3 (1 год)	100 мкг/м^3 (24 ч) 300 мкг/м^3 (макс. раз)
Озон	100 мкг/м^3 (8 ч)	30 мкг/м^3 (24 ч) 160 мкг/м^3 (макс. раз)
Бензо[а]пирен	1 нг/м^3 (1 год)	1 нг/м^3 (24 ч)