

Лекція 3.

Тема. Атмосферне повітря як об'єкт аналізу.

Мета. Визначити поняття „довкілля”, "забруднення", розглянути особливості забруднення і аналізу повітря атмосфери.

Вступ.

З часу виникнення життя на Землі живий організм і оточуюче середовище постійно обмінюються речовиною та енергією. Зараз під терміном "оточуюче середовище" (довкілля) розуміють середовище існування і виробничої діяльності людини, тобто сукупність природних, економічних і соціальних факторів, які діють на людину. В більш вузькому розумінні навколишнє середовище – це біосфера (БС).

Поняття БС було введено в біологію Ламарком на початку ХІХ століття і означало життя живих істот на Землі. По визначенню акад. Вернадського БС – це область поширення життя на Землі. Склад, структура і енергетика БС зумовлені минулою та теперішньою діяльністю живих організмів. БС складається з:

- 1) нижнього шару атмосфери товщиною 10-15 км;
- 2) гідросфери (води річок, озер, морів, океанів глибиною 5-10 км);
- 3) літосфери (земної кори товщиною 2-3 км);
- 4) рослинних та тваринних організмів.

План лекції.

1. Місце контролю якості навколишнього середовища в системі промислового виробництва.
2. Забруднення та їх класифікація.
3. Повітря як об'єкт аналізу.
4. Забруднювачі повітря. Стандарти якості повітря.
5. Найбільш розповсюджені методи аналізу забруднювачів повітря.

Зміст лекції

1. Місце контролю якості навколишнього середовища в системі промислового виробництва.

Забезпечення людства засобами для життя (енергія та предмети виробництва) неможливе без впливу на природу, без витрат її ресурсів. В той же час перед людством виникла інша життєво важлива проблема - без зниження темпів росту промислового виробництва зберегти необхідну якість оточуючого природного середовища. В індустріально розвинутих районах спостерігається значне забруднення довкілля.

Основними джерелами забруднення є:

- 1) потужні теплові електростанції;
- 2) автотранспорт;
- 3) металургійні підприємства;
- 4) хімічні заводи.

Підприємства хімічної промисловості серед інших джерел забруднення відзначаються великою різноманітністю хімічних речовин (понад 100 особливо токсичних хімічних сполук) і порівняно близьким розташуванням до населених пунктів. Це й зумовлює високу небезпеку викидів хімічних підприємств.

На діючих промислових підприємствах для знищення чи запобігання викидів шкідливих речовин в оточуюче середовище використовують різноманітні очисні споруди (ОС). Очисні споруди – це основний засіб для збору і знешкодження шкідливих речовин перед їх викидом в навколишнє середовище. Від технічної досконалості, правильної експлуатації і контролю за роботою очисних споруд залежить кількість викинутих шкідливих речовин і чистота оточуючого середовища.

Оцінка впливу забрудненого середовища на стан здоров'я людей має як економічне так і соціальне значення. Встановлено, що забруднення повітря зумовлює зниження реактивності організму, збільшує кількість серцево-судинних захворювань, захворювань верхніх дихальних шляхів, очей та інші. Необхідно також враховувати, що багато речовин, які забруднюють повітря, - есильні алергени, що сприяють гіперпластичному та метапластичному переродженню клітин.

Цікавими є результати першої спроби оцінити шкоду здоров'ю людей від забруднення повітря в 1958 році. В цій роботі, виконаній Рідкером, визначалися втрати в США від смертності і захворюваності респіраторного характеру та була здійснена оцінка економічних збитків, які склали 398 мільйонів доларів. Інший важливий факт, що з 10,8 мільйона людей, які померли в 1975 році в економічно розвинутих країнах, 2,6 мільйона (або 24 відсотки) померло внаслідок забруднення повітря, води і ґрунту шкідливими речовинами.

На основі цього зрозуміло важливість контролю якості повітря у виробничих приміщеннях, а також води та ґрунту, які використовуються людьми, особливо в промислових районах для попередження, профілактики та лікування захворювань, зумовлених хімічними забрудниками.

Контроль за радіоактивними забрудненнями особливо важливий в Україні. Аварія на Чорнобильській АЕС, яка сталася 26 квітня 1986 року, відноситься до числа найбільш важких за своїми наслідками за весь час експлуатації всіх АЕС. В результаті аварії значна

кількість радіоактивних речовин, які нагромадилися в реакторі за час його роботи, була викинута в оточуюче станцію середовище. Радіоактивні продукти з аварійного реактора поступали в атмосферу з двох незалежних джерел:

1. миттєвого, утвореного в результаті вибуху реактора;
2. горячого, в якому температура підтримувалася горінням графіту та радіоактивним розпадом осколкових продуктів.

Значний вплив на винесення радіоактивних речовин зробила велика кількість піску та інших матеріалів, зкинутих в активну зону.

Радіоактивні речовини техногенного походження, головним чином продукти поділу урану і плутонію, стали у великих кількостях поступати в океан після 1945 року, тобто з початку випробувань ядерної зброї і широкого розвитку промислового одержання матеріалів, здатних ділитися, та радіоактивних нуклідів ([2], с.286).

Виділяють три групи джерел поступання радіонуклідів в довкілля:

1. випробування ядерної зброї;
2. промислові радіоактивні відходи;
3. аварії суден з атомними двигунами та аварії, пов'язані з використанням, транспортуванням і одержанням радіонуклідів.

Найбільш небезпечним радіонуклідом з непрореагованих залишків ядерних зарядів Плутоній-239 (^{239}Pu , період піврозпаду - 24 400 років), який є дуже токсичним як хімічна речовина. В результаті переробки ядерного палива з'являється значна кількість радіоактивних відходів в рідкій, твердій та газоподібній формах. Основну масу відходів складають радіоактивні розчини. Враховуючи високу вартість переробки і зберігання концентратів в спеціальних сховищах, деякі країни віддають перевагу зливу відходів в океан з річковими водами чи скидують їх в бетонних блоках на дно глубоководних впадин океанів.

На даний час сума радіоактивності, внесеної в океан людиною, не перевищує $5,5 \cdot 10^{19}$ Бк, що ще не багато порівняно з природним рівнем - $18,5 \cdot 10^{21}$ Бк. Однак концентрованість і нерівномірність випадання радіонуклідів створює серйозну небезпеку радіоактивного забруднення води. Одиниця активності в системі СІ - беккерель (Бк), що дорівнює активності ізотопу, в якому за час 1 секунда відбувається 1 акт розпаду.

Форми, в яких радіонукліди містяться в водних масах океану, мають багато спільного з формами їх стабільних аналогів. Лужні і лужноземельні елементи є рухомими і легко утворюють іонні розчини. З них Цезій-137 (^{137}Cs) виявляє слабку здатність до сорбції зависями, а Стронцій-90 (^{90}Sr) разом з кальцієм входить в скелети і раковини багатьох організмів. До 60-80 % загальної кількості Церію-134 (^{134}Ce), Ітрію-91 (^{91}Y), Цирконію-95 (^{95}Zr), Ніобію-95 (^{95}Nb), Прометію-147 (^{147}Pm) знаходиться в зависі, яка складається з

колоїдних частинок гідролізованих форм типу $Mn(OH)_m$ чи $MmOn(OH)_q$, а також сполук з фосфатними і сілікатними іонами. Біологічноактивні індуковані радіонукліди групи заліза (^{55}Fe , ^{54}Mn , ^{63}Ni , ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{65}Zn) багатократно залучаються в харчові ланцюги.

Для них характерні форми різних гідроксіонів типу $M(OH)^{n+}$ та комплексних сполук з хлоридними, сульфатними і карбонатними іонами. Значна кількість радіонуклідів існує в формі металоорганічних сполук. Отже, місце контролю якості навколишнього середовища в системі промислового виробництва визначається рішенням наступних основних питань:

- 1) контроль за роботою очисних споруд підприємств ;
- 2) контроль за викидами ;
- 3) аналіз повітря робочої зони ;
- 4) контроль за радіоактивним забрудненням.

2. Забруднення та їх класифікація.

Під забрудненням в екології розуміють несприятливу зміну навколишнього середовища, яка цілком або частково є результатом діяльності людини, прямо чи опосередковано змінює:

- 1 - розподіл балансу енергії,
- 2 - рівні радіації,
- 3 - фізико-хімічні властивості середовища,
- 4 - умови існування живих організмів.

Ці зміни можуть впливати на людину безпосередньо, наприклад через повітря, або через воду та продукти харчування. Вони також можуть діяти на людину, погіршуючи властивості використовуваних нею речей, умов відпочинку і праці. На першому місці серед джерел забруднення середовища стоять добувне паливо (вугілля, нафта, газ), оскільки при їх спалюванні утворюється велика кількість відходів, враховуючи масштаби виробництва енергії. Ці невідтворювані копалини використовуються в основному для одержання енергії, так наприклад у Франції тільки 7 % нафти використовується як первинна сировина в органічній хімії.

Забруднюючі речовини по їх дії на організм людини діляться на фізичні і хімічні. До фізичних відносяться:

- 1) радіоактивні елементи – джерела іонізуючої радіації;
- 2) теплове забруднення (підвищення температури);
- 3) шуми та низькочастотні вібрації (інфразвук);

До хімічних відносяться:

- 1) газоподібні похідні вуглецю і рідкі вуглеводні;
- 2) миючі засоби;
- 3) пластмаси;

- 4) пестициди та інші синтетичні речовини;
- 5) похідні сірки;
- 6) похідні азоту;
- 7) важкі метали;
- 8) сполуки фтору;
- 9) тверді домішки;
- 10) органічні речовини.

За умовами утворення всі забруднюючі речовини діляться на домішки природного і штучного (антропогенного) походження.

Домішки природного походження поступають в атмосферу в результаті вулканічної діяльності, вивітрювання ґрунту і гірських порід, лісових пожеж, відмирання живих організмів, хвилювання моря (утворення бризг), згорання метеоритів. Домішки антропогенного походження утворюються перш за все в процесі спалювання добувального палива (в двигунах внутрішнього згорання, на теплових електростанціях, в опалювальних системах), а також при спалюванні промислових та побутових відходів, ядерних вибухів, різноманітних аварій та інше. Уявлення про кількість і співвідношення забруднення природного та антропогенного походження дає Таблиця 1. Загальна маса світових промислово-побутових викидів складає приблизно 600 Гт в рік. За останні 100 років в атмосферу, наприклад, поступило 1,35 Мт кремнію, 1,5 Мт миш'яку, більше 1 Мт нікелю і стільки ж кобальту, по 0,6 Мт цинку і сурми.

За агрегатним станом домішки, які поступають в довкілля, діляться на газоподібні, тверді та рідкі. Зокрема для атмосфери на долю газоподібних речовин (оксид вуглецю, діоксид та інші похідні сірки, вуглеводні, оксиди азоту, органічні сполуки) припадає біля 90 %, а на долю твердих (пил, важкі метали, мінеральні і органічні сполуки, радіоактивні речовини) - біля 10 %; маса рідких домішок (сірчана кислота) мала порівняно з масою газоподібних та твердих. Правда, в склад твердих домішок практично завжди входить вода, вміст якої тим вищий, чим вища відносна вологість повітря.

При спалюванні всіх видів палива утворюються і потім поступають в атмосферу водяна пара і діоксид вуглецю, які містяться в атмосфері в природних умовах і не здійснюють шкідливого впливу на людину. По цій причині дані гази не відносяться до забруднюючих атмосферу речовин, хоча на їх долю припадає більша частина всіх викидів антропогенного походження.

Таблиця 1.

Маса (т/рік) забруднюючих речовин, викинутих в атмосферу

Речовина	Природного походження	Антропогенні викиди
Оксид вуглецю(CO)	--	$3,5 \cdot 10^8$

Діоксид сірки(SO ₂)	1,4 · 10 ⁸	1,45 · 10 ⁸
Оксиди азоту (NO _x)	1,4 · 10 ⁹	(1,5 – 2,0) · 10 ⁷
Аерозольні(тверді частинки)	(7,7 – 22,0) · 10 ¹⁰	(9,6 – 26,0) · 10 ¹⁰
Поліхлорвінілові речовини, фреони	--	2,0 · 10 ⁶
Озон (O ₃)	2,0 · 10 ⁹	--
Вуглеводні	1,0 · 10 ⁹	1,0 · 10 ⁶
Свинець (Pb)	--	2,0 · 10 ⁵
Ртуть(Hg)	--	5,0 · 10 ³

Звертають на себе увагу за таблицею 1 такі забруднювачі лише антропогенного походження як оксид вуглецю, поліхлорвінілові речовини та фреони, свинець і ртуть, які за дією на людину відносяться до небезпечних токсичних речовин.

3. Повітря як об'єкт аналізу.

Атмосфера на сотні кілометрів оточує Землю, її маса складає біля $5,3 \cdot 10^{15}$ тонн, що становить одну мільйонну частину маси нашої планети (1: 1 000 000). Густина, вологість, температура і хімічний склад атмосфери неоднакові - вони залежать в основному від висоти шару атмосфери над землею.

Земну атмосферу умовно поділяють на 5 основних шарів (в дужках дано верхню межу шару, км):

- 1) тропосферу (16-18);
- 2) стратосферу (50-60) - озоновий шар, який поглинає енергію ультрафіолетових променів, внаслідок чого в міру віддалення від земної поверхні температура в цьому шарі зростає на кожен кілометр в середньому на 1-2 °С;
- 3) мезосферу (80);
- 4) термосферу (800);
- 5) екзосферу - сфера розсіювання.

Термосферу і екзосферу, внаслідок великої розрідженості та іонізації газових молекул під дією космічних променів часто називають іоносферою. Іоносфера є електропровідною.

Тропосфера - це найближчий до поверхні землі шар атмосфери, товщина якого складає над екватором 16-18 км, а над полюсами 7-9 км. Дослідження показали, що в тропосфері зосереджено 9/10 або 90 % всієї маси атмосфери. Температура повітря в тропосфері в міру віддалення від поверхні землі

знижується і на висоті 10-15 км досягає мінус 60-70 °С. Це відбувається тому, що повітря нагрівається від поверхні землі, яка в свою чергу нагрівається від сонячних променів. В міру віддалення від поверхні землі густина повітря знижується, знижується теплопередача і повітря не встигає прогрітися. Зниження температури повітря на кожен кілометр висоти над рівнем моря складає приблизно 6 °С.

Густину атмосферного повітря безпосередньо не вимірюють, її розраховують за відомим рівнянням стану газів:

$$\rho_0 = P_0 \cdot M_{\text{пов.}} / (R \cdot T_0) = 1,2 \text{ кг/м}^3 \quad (1)$$

де $P_0 = 101325 \text{ Па}$ - нормальний тиск;

$T_0 = 298 \text{ К}$ - абсолютна температура;

$R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ - універсальна газова стала.

$M_{\text{пов.}} = 29 \text{ кг/кмоль}$ - молярна маса повітря.

Тиск повітря в залежності від висоти і температури визначають за барометричною формулою висоти:

$$P_2 = P_1 \cdot \exp\left[-\frac{g}{R \cdot T_m} \cdot (Z_2 - Z_1)\right], \quad (2)$$

де P_1 - тиск на геометричній висоті Z_1 ;

P_2 - тиск на геометричній висоті Z_2 ;

T_m - середнє значення температури між геометричними висотами Z_1 та Z_2 ;

$g = 9,81 \text{ м/с}^2$ - прискорення вільного падіння.

Необхідність вивчення хімічного складу атмосфери викликана тим, що, знаючи природний склад атмосферного повітря, легко встановити присутність в ньому сторонніх домішок і розглядати їх як інградієнти, які забруднюють атмосферу.

Основні складові повітря (в дужках дано відсотки об'ємні кожного компоненту, % об.):

– азот - N_2 - (78 %);

– кисень - O_2 - (21 %);

– діоксид вуглецю - CO_2 - (0,02 - 0,04 %) - загальна кількість від початку століття зростає на 7-10 %, що приблизно відповідає кількості CO_2 від спалювання за цей час різних видів палива;

– озон - O_3 - (зимою $-2 \cdot 10^{-6}\%$, літом $7 \cdot 10^{-6}\%$) – загальна кількість озону відповідає шару газу, оточуючого земну поверхню, товщиною всього 3 мм, однак навіть така мала кількість забезпечує захист всього живого на землі від сонячної і космічної радіації, на висоті 20-35 км вміст озону досягає максимального значення;

– інертні гази - аргон, гелій, криптон, неон, радон, ксенон - (менше 1%);
 – водяна пара - (3-4%) - основна маса водяної пари зосереджується в порівняно невеликій товщині атмосфери, висота якої не перевищує 5-6 км від поверхні землі, випаровування і конденсація вологи відіграють значну роль в процесах самоочищення атмосфери та регулювання температури поверхні землі та атмосфери.

Крім описаних основних газів і вологи в атмосфері міститься дрібненький пил різного походження (наземний, вулканічний, пожежний, космічний, морський).

Природний хімічний склад атмосферного повітря дано в таблиці 2. Присутність природних домішок в земній атмосфері в кількостях, приведених в цій таблиці, не можна розглядати як забруднення, так як вони є постійними компонентами атмосфери, а їх вміст звичайно в сотні і тисячі раз менший за гранично допустимі концентрації (ГДК). Тому перелічені домішки не мають негативної дії на оточуюче середовище.

Вольфганг Лейте в своїй монографії дає поняття "чистого повітря".

"Чисте повітря" тобто повітря в місцях достатньо віддалених від районів людської діяльності чи ділянок, де відбуваються будь-які аномальні процеси, має наступний склад:

Компонент	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂
Вміст,%(об.)	78,1	20,93	0,93	0,03 – 0,04
Компонент	Kr	Ne	He	Xe
Вміст,%(об.)	1·10 ⁻⁴	1,8·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵

Таблиця 2.

Природний хімічний склад атмосферного повітря (*).

Компонент	Загальна кількість в атмосфері, т	Вміст в атмосфері	
		% (об)	мкг/ м ³
Азот	4 · 10 ¹⁵	78,084	—
Кисень	1,2 · 10 ¹⁵	20,9476	—
Пари води	1,4 · 10 ¹⁴	3 - 4	—
Аргон	0,6 · 10 ¹⁴	0,934	—
Діоксид вуглецю	2,3 · 10 ¹²	3,14 · 10 ⁻²	—
Неон	3 · 10 ⁹	1,818 · 10 ⁻³	—

Гелій	$8,9 \cdot 10^{10}$	$524,0 \cdot 10^{-6}$	—
Криптон	$1,65 \cdot 10^{10}$	$114,0 \cdot 10^{-6}$	—
Водень	$3 \cdot 10^9$	$50,0 \cdot 10^{-6}$	—
Ксенон	$2,2 \cdot 10^9$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	—
Озон	$3,2 \cdot 10^9$	літом $7,0 \cdot 10^{-6}$ зимою $2,0 \cdot 10^{-6}$	—
Радон	0,0035	$50,0 \cdot 10^{-6}$	—
Оксид азоту	$4 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	1 - 2
Діоксид азоту	$4 \cdot 10^6$	—	1 - 6
Закис азоту	$2 \cdot 10^6$	—	
Діоксид сірки	$4 \cdot 10^7$	до $0,1 \cdot 10^{-3}$	10 - 50
Оксид вуглецю	$4 \cdot 10^7$	—	10 - 20
Сірководень	$4 \cdot 10^7$	—	10 - 30
Аміак	$2 \cdot 10^7$	—	5 - 15
Метан	$3,4 \cdot 10^9$	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^2$
Формальдегід	$2 \cdot 10^7$	—	5 - 15
Всього	$5,3 \cdot 10^{15}$	—	—

(*) - концентрації дані в перерахунку на сухе повітря.

Здатність сухого повітря поглинати водяну пару, як відомо, є обмеженою і залежить від температури. При температурі точки роси повітря є насиченим водяною парою: охолодження при цьому викликає виділення води, нагрівання сприяє додатковому поглинанню води. Навіть в чистому повітрі містяться дуже малі кількості (менше 1 млн^{-1}) домішки наступних речовин:

Компонент	CO	O ₃	H ₂	CH ₄
Вміст, млн ⁻¹	0,01 - 0,2	0 - 0,05	0,4 - 1	1,2 - 1,5
Компонент	N ₂ O	NO + NO ₂	NH ₃	
Вміст, млн ⁻¹	0,25	0 - 0,03	0 - 0,02	

Отже, як підсумок про атмосферне повітря, більш 99,9 % сухого (без врахування водяної пари) атмосферного повітря складається з азоту, кисню та аргону (три основні компоненти) і тільки 0,1 % припадає на діоксид вуглецю (CO₂), криптон, неон, гелій, ксенон та водень. Однак навіть у чистому повітрі

містяться слідові кількості (0,003-0,25 мг/м³) оксиду вуглецю (СО), озону, оксидів азоту та аміаку, а також 0,5-1,5 мг/м³ водню та метану. Присутність невеликих кількостей цих газів в повітрі пояснюється:

- 1) існуванням вільного озону у верхніх шарах атмосфери;
- 2) процесами гниття і розкладу (аміак, метан, оксиди вуглецю та азоту);
- 3) атмосферними явищами (діоксид азоту).

Всі інші сполуки (тверді, рідкі і газоподібні речовини, які змінюють природній склад атмосфери), що попадають у повітря з різних джерел (в основному, антропогенного походження), класифікуються як забруднювачі повітря. До них відносяться оксиди вуглецю, сірки і азоту, вуглеводні, різні окисники, аерозолі металів, тверді частинки (пил, сажа, органічні аерозолі) та радіоактивні речовини.

Особливості повітря як об'єкту аналізу.

Основним етапом визначення мікродомішок токсичних речовин у повітрі є якісний аналіз (ідентифікація компонентів забруднень повітря), який визначає правильність наступного кількісного аналізу домішок. Кількісний аналіз складу повітря охоплює широкий інтервал концентрацій (майже 6 порядків), якщо врахувати достатньо різні межі токсичності (які часто є адекватними до величини ГДК), а також концентрації шкідливих речовин, які дійсно мають місце в атмосфері та повітрі робочої зони промислових підприємств. Якщо для діоксиду вуглецю (СО₂), на практиці зустрічається і тому має інтерес інтервал від 10⁻² - 10⁻¹%, то для фтороводню (HF) - концентрація 10-7% вже вважається небезпечною і повинна прийматися до уваги. В той ж час при визначенні в повітрі нереакційноздатних вуглеводнів С₃ - С₁₂ парафінового ряду (ГДК в повітрі робочої зони 100 мг/м³) не має змісту навіть в окремому визначенні цих відносно малотоксичних речовин і їх часто визначають сумарно, наприклад з допомогою полум'яно-іонізаційного детектора (ПІД) без хроматографічної колонки.

Аналіз забруднень повітря відноситься до найбільш складних задач аналітичної хімії, що зумовлюється наступними особливостями забрудненого повітря як об'єкту аналізу:

1. В одній пробі можуть знаходитися одночасно сотні токсичних домішок органічних та неорганічних сполук різних класів.
2. Концентрації токсичних речовин, які попадають з різних джерел в атмосферу та повітря робочої зони, знаходяться на рівні слідових кількостей або мікродомішок, тобто в інтервалі 10⁻⁴ - 10⁻⁷% і нижче.
3. Повітря - це нестійка система, склад якої постійно змінюється (наявність вологи, кисню, фотохімічні реакції, зміна метеорологічних умов).

Ці особливості забрудненого повітря зумовлюють певні вимоги до кожної з стадій аналітичного процесу повітря:

1. Одержати представницьку та добре відтворювану пробу повітря.

2. Концентрування аналізованих домішок - степінь вилучення забрудників з повітря повинна складати не менше 75 відсотків.

3. Забезпечити незмінність складу проби при транспортуванні в лабораторію.

4. Забезпечити практично повне вилучення забрудників з концентраційної ловушки.

5. Селективне та достовірне виявлення забрудників в присутності значної кількості інших домішок ставить особливі вимоги до роздільної здатності приладів та селективних високочутливих детектуючих систем. Прикладом таких систем, майже ідеальних для аналізу повітря на вміст певних компонентів, можуть бути:

- газова хроматографія на капілярних колонках з мас-спектрометричною детекцією та ідентифікацією для аналізу органічних сполук;

- атомно-абсорбційна спектроскопія з електротермічною в графітовій печі або полум'яною атомізацією, чи атомно-емісійна спектрометрія аналіз з індуктивно-зв'язаною плазмою для аналізу металів.

4. Забруднювачі повітря.

Враховуючи широке розповсюдження в атмосфері незначних концентрацій великого числа складових частин повітря, які завжди виявляються в пробах незалежно від їх об'єму та місця відбору, часто вживають поняття "забруднення повітря" та "сторонні домішки". Попередньо означення поняття "забруднення повітря" було дано в розділі "Атмосферне повітря". Дамо декілька варіантів означення поняття "забруднення повітря":

1. Забруднюючі повітря речовини - це тверді, рідкі та газоподібні речовини, які змінюють природній склад атмосфери.

2. Забруднення повітря - це, коли речовина чи речовини, які забруднюють повітря, знаходяться в атмосфері в такій кількості і протягом такого часу, що вони спричинюють шкоду або можуть сприяти нанесенню шкоди людям, тваринам, рослинам чи майну або можуть нанести шкоду, яка не піддається обліку, здоров'ю та майну людини (Всесвітня організація охорони здоров'я).

3. Забруднення повітря - це наявність у повітрі небажаних речовин.

Небажані речовини - це речовини, які присутні в такій концентрації, протягом такого часу і за таких обставин, що вони здійснюють суттєвий вплив на самопочуття, здоров'я або стан людини, або ж на безперепонне використання

майна (Американське товариство по випробуванню матеріалів - ASTM) ([5],с.11-12). В залежності від джерела та механізму утворення розрізняють:

1) первинні та 2) похідні забруднювачі повітря.

Первинні забруднювачі - це хімічні речовини, які попадають в повітря безпосередньо з стаціонарних чи рухомих джерел.

Похідні забруднювачі - це хімічні речовини, які утворюються в результаті взаємодії в атмосфері первинних забрудників між собою і з присутніми в повітрі речовинами (кисень, озон, аміак, вода).

Часто похідні забруднювачі, наприклад речовини групи пероксиацетилнітратів (ПАН), значно токсичніші первинних забруднювачів повітря. Більша частина присутніх в повітрі твердих частинок та аерозолей є похідними забруднювачами. З врахуванням токсичності та потенціальної небезпеки забруднювачів, їх розповсюдженості та джерел емісії, забруднювачі умовно розділяються на наступні групи ([4] с.11-17):

1) основні забрудники атмосфери - *- оксид вуглецю; *- діоксид сірки; *- оксиди азоту; *- вуглеводні; *- тверді частинки; *- фотохімічні окисники.

2) поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ - ПАУ - російська аббревіатура - полициклические ароматические углеводороды);

3) сліди елементів (в основному метали);

4) постійні гази (діоксид вуглецю, хлорфторметани та інші);

5) пестициди;

6) абразивні тверді частинки (кварц, азбест та інші);

7) різноманітні забруднювачі, які мають різносторонню дію на організм (нітрозаміни, озон, поліхлорованібіфеніли (ПХБ), сульфати, нітрати, альдегіди, кетони та інші).

Всі основні забрудники відносяться до групи первинних забрудників атмосфери (за винятком фотохімічних окисників). ПАВ - можуть бути як первинними так і похідними забрудниками атмосфери і звичайно адсорбуються на твердих частинках.

Оксиди азоту - утворюються переважно при високотемпературній взаємодії азоту та кисню в енергетичних установках та двигунах внутрішнього згорання автомобілів, а також при електричних розрядах в атмосфері. Щорічно в атмосферу поступає біля $5 \cdot 10^7$ т оксидів азоту, з них більше 50 % антропогенного походження.

Діоксид сірки - утворюється при згорянні палива з високим вмістом сірки (кам'яне вугілля, нафта). Джерелами викидів діоксиду сірки є стаціонарні джерела горіння, наприклад теплові електростанції (ТЕС) - 85-95 %, промислові об'єкти (нафтохімія, виробництво добрив та сірчаної кислоти) - 5-10 %, двигуни внутрішнього сгорання - 2-7 %. Діоксид сірки відносять до головних та найбільш важливих забруднювачів повітря, який є небезпечним

для тваринного та рослинного світу і який бере участь в утворенні фотохімічного смогу. Загальний викид диоксиду сірки в атмосферу складає $8 \cdot 10^7$ т в рік, тобто значно переважає поступання в атмосферу більшості інших токсичних хімічних речовин і постійно ростуть пропорційно росту споживання енергії.

Оксид вуглецю - це найбільш небезпечний і надзвичайно розповсюджений з газоподібних забруднювачів повітря, токсичність якого зумовлена його реакцією з гемоглобіном крові. Утворення CO проходить при неповному згорянні різного палива. Природним джерелом є лісові пожежі та фотохімічне перетворення органічних речовин в атмосфері. Біля 25 % CO має антропогенне походження. Значна кількість - майже 40 % від загальної кількості оксиду вуглецю попадає в атмосферу міст та промислових регіонів з відпрацьованими газами автотранспорту. Середня концентрація CO в атмосфері (біля 10 - 15 %) значно збільшується в районах автодоріг та в містах в години пік (до $3 \cdot 10^{-3}\%$), тобто зростає приблизно в 300 раз.

Вуглеводні, які виділяються в повітря з природних джерел, мають концентрацію дещо більшу ніж 1 мг/м^3 . Щорічний викид вуглеводнів складає $3 \cdot 10^8$ т в рік і 50 % цієї кількості зумовлено роботою транспорту, біля 15 % - це згорання рідкого палива в житлових районах та від ТЕС, а 26 % припадає на згорання вугілля, сміття (в середньому на планеті знищується біля 1 м^3 відходів в рік на людину) та випаровування палива та розчинників. В "усередненому" автомобільному вихлопі міститься біля 400 мг/м^3 - парафінових, 120 мг/м^3 - ацетиленових, 200 мг/м^3 - ароматичних і 300 мг/м^3 - олефінових вуглеводнів.

Тверді частинки, які містяться в атмосфері,- це пил, пісок, зола, сажа, вулканічний пил та аерозолі органічної та неорганічної природи. Часто токсичність твердих частинок обумовлена адсорбцією на їх поверхні таких небезпечних сполук, як ПАВ або нітрозаміни.

Фотооксиданти утворюють в атмосфері при взаємодії реакцій - ноздатних вуглеводнів і оксидів азоту під дією УФ-випромінювання. В кінцевому підсумку утворюються високотоксичні речовини: *пероксиацетилнітрат, *пероксибензоїлнітрат та інші. Вже при концентрації $0,2 \text{ мг/м}^3$ ці сполуки мають різку лакриматорну дію, пошкоджують рослини та руйнують гуму. Ще більш токсичними є пероксибутил- та пероксипропілнітрати. Сполуки цієї групи є нестійкими, особливо при підвищеній температурі, і розкладаються з утворенням більш простих продуктів, наприклад метилнітратів та діоксиду вуглецю. Оксиданти забруднюють повітряний басейн більшості

великих міст світу, оскільки їх утворення пов'язано з розвитком промисловості та автотранспорту.

Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) відрізняються канцерогенною, мутагенною та тератогенною дією і є серйозною загрозою для людини. Основним джерелом викидів ПАВ є ТЕС, які працюють на нафті або кам'яному вугіллі, а також підприємства нафтохімічної промисловості та автотранспорту. З декількох мільйонів відомих в даний час хімічних сполук тільки біля 6000 були перевірені на канцерогенну активність. Зараз встановлено, що 1500 хімічних сполук, які є потенціальними забруднювачами атмосфери, - це канцерогени (ПАВ, нітрозаміни, галогеновуглеводні та інші). Вміст ПАВ та інших канцерогенних речовин, які попадають в атмосферу з викидами промислових підприємств, складає у великих індустріальних центрах біля 80 % від загальної кількості забруднень оточуючого середовища.

Слідові кількості хімічних елементів в атмосфері це такі високотоксичні забрудники, як арсен, берилій, кадмій, свинець, магній та хром. В повітрі ці забрудники присутні у вигляді неорганічних солей, які адсорбовані на твердих частинках. Біля 60 металів ідентифіковано в продуктах згорання вугілля. В димових газах ТЕС виявлено ртуть, арсен, барій, берилій, вісмут, бром, кадмій, хлор, кобальт, мідь, залізо, фтор, свинець, марганець, сурма, молібден, нікель, селен, телур, талій, олово, титан, уран, ванадій, цинк та цирконій. Для більшості перерахованих елементів їх викид в атмосферу з димовими газами ТЕС складає 3/4 від абсолютного рівня забруднення повітря всіма джерелами викидів цих елементів. При цьому максимальна кількість забруднювачів попадає в атмосферу при спалюванні вугілля. При спалюванні вугілля викидається більше 95 % твердих частинок, 85 % оксидів сірки, 70 % оксидів азоту та більше 90 % слідів елементів від загальної кількості викидів для всіх ТЕС, які працюють на вугіллі, нафті та газі.

Свинець окрім як в продуктах спалювання нафти виділяється в повітря при виверженні вулканів, з відпрацьованими газами автомобілів та в результаті різних виробничих процесів. Щорічно в повітряний басейн у вигляді галогенідів попадає біля $2 \cdot 10^5$ т свинцю, а щорічний приріст вмісту ртуті в навколишньому середовищі промислово розвинутих країн складає 5 % . Металічна ртуть і свинець, а також їх металорганічні сполуки є надзвичайно токсичними.

Ртуть поступає в атмосферу при виверженні вулканів та з вивикидами хімічної, електронної та приладобудівної промисловості. Особливо токсичні галогенвмісні металорганічні сполуки ртуті, які утворюються з металічної ртуті та її неорганічних солей під дією мікроорганізмів.

Нагромаджуючись в атмосфері, забруднювачі взаємодіють один з одним, гідролізуються та окислюються під дією вологи та кисню, а також змінюють

свій склад під дією радіоактивності. Внаслідок цього тривалість перебування токсичних домішок в атмосфері тісно пов'язана з їх хімічними властивостями. Для диоксиду сірки цей період складає 4 дні, сірководень - 2, оксиди азоту - 5, аміак - 7 днів, а монооксид вуглецю та метан зберігаються незмінними на протязі 3 років.

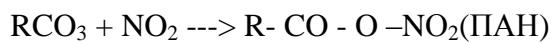
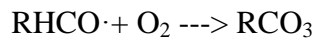
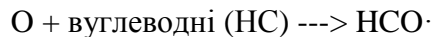
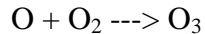
Великою є тривалість перебування в повітрі малоактивних сполук наступної групи токсичності - постійних газів(фреони та диоксид вуглецю). Спалювання великої кількості

палива, а також лісові пожежі є постійним джерелом збільшення вмісту CO₂ в атмосфері. Основним джерелом викидів фреонів (фторхлоретанів) є рефрижераторні установки. Нагромаджуючись в стратосфері, постійні гази в результаті ланцюгових реакцій руйнують шар озону, який захищає розташовані нижче шари атмосфери від сонячного випромінювання високої енергії. В результаті цього CO₂, хоч і не є токсичним в звичайному розумінні цього слова, на думку деяких вчених є причиною глобальної зміни температури атмосфери Землі, що приводить до зміни клімату нашої планети внаслідок "тепличного" ефекту. Пестициди, які часто розпилюють з літаків, перетворюються в атмосфері шляхом фотолізу в більш токсичні сполуки, особливо це стосується фосфорорганічних пестицидів. Абразивні частинки, до яких відносяться діоксид кремнію та асбесту, при респіраторному проникненні в організм людини викликають серйозні захворювання (наприклад, сілікози). Забрудники 7 класу, з яких найбільш важливими є сульфати нітрати та нітрозаміни, - це продукти реакцій первинних забрудників атмосферного повітря. Наприклад, нітрозаміни утворюються при взаємодії амінів з оксидами азоту. До потенційних канцерогенів відносяться такі широко розповсюджені забруднювачі повітря як поліхлорбіфеніли (PCB - англійська аббревіатура), які додаються до пестицидів для підсилення дії ядохімікатів.

Хімічні реакції забруднювачів в атмосфері.

Попадаючи в атмосферу, більшість токсичних хімічних речовин зазнають суттєвих змін під дією УФ-світла, вологи, озону та кисню повітря. Продукти цих реакцій, а також початкові речовини (первинні забрудники) взаємодіють між собою, утворюючи часто ще більш токсичні та небезпечні сполуки (вторинні забруднювачі).

Найбільш типові перетворення забруднювачів, види перетворень та механізм заємодії хімічних сполук в атмосфері детально описані і систематизовані в монографії [84]. Прикладом перетворень забрудників з утворенням ще більш токсичних речовин може служити взаємодія оксидів азоту з олефінами, алкілбензолами та альдегідами під впливом УФ-випромінювання, яка приводить до утворення в атмосфері токсичних речовин групи пероксиацетилнітрату (ПАН) за схемою:



Ця надзвичайно важлива фотохімічна реакція, в яку особливо легко вступають реакційноздатні олефіни (етилен, 2-метил-бутен-2, цисбутен-2 та інші), приводить до виникнення токсичних фотооксидантів, що є початковими речовинами у виникненні смогу.

Фотохімічні реакції - це не єдині реакції в атмосфері. В повітрі відбуваються перетворення за участю десятків тисяч хімічних сполук і протікання цих реакцій прискорюється випромінюванням (сонячна радіація, космічне випромінювання, радіоактивне випромінювання), а також каталітичними властивостями твердих частинок та

слідів важких металів, які присутні в повітрі. Значних змін зазнають діоксид сірки, сірководень, галогени, галогенвмісні сполуки, оксиди азоту, аміак, вуглеводні та інші забрудники. Нагромаджуючись у верхніх шарах атмосфери, фреони фотолітично розкладаються з утворенням оксидів хлору, які взаємодіють з озоном, зменшуючи його концентрацію в стратосфері. Аналогічний ефект спостерігається при взаємодії озону з оксидами сірки, оксидами азоту та вуглеводнями. В результаті розкладу азотних добрив, які вносяться в ґрунт, утворюється NO, що взаємодіє з озоном перетворюючи його в кисень. Всі вказані процеси зменшують озоновий шар, який захищає приземну атмосферу від сонячного випромінювання з високою енергією. Ці перетворення приводять до глобальних змін клімату планети.

Радіоактивне забруднення атмосфери.

Рівень радіації в повітрі, який перевищує природній, чи нормальний рівні, може виникнути як в результаті діяльності людини, так і під впливом природи.

Природні ізотопи, які присутні в атмосфері, можуть виникати з різноманітних джерел, наприклад покладів радіоактивної руди або газів, які виділяються з вулканів. В таких випадках, основним випромінюванням є радіоактивний газ радон. Однак контроль радіоізотопів в повітрі зв'язаний головним чином з вимірюванням вмісту штучних радіоізотопів, який може

перевищити вміст природних ізотопів. Вміст радону в нормальному повітрі коливається в межах - 0,03-1,1 пКі/л.

В останні роки, в зв'язку з розвитком атомної енергетики розроблені різноманітні методи визначення штучних ізотопів (зокрема, продуктів поділу) в повітрі. Найбільш важливими з них є ізотопи з відносно великим періодом піврозпаду; ці речовини попадають в атмосферу у вигляді газів, поглинутих твердими частинками, або у вигляді елементів чи сполук. До них відносяться наступні ізотопи (в дужках вказано період їх піврозпаду) ([23] с.615-618):

^{85}Kr (10,4 року); ^{89}Sr (54 дні); ^{90}Sr (28 років); ^{106}Ru (1 рік); ^{127}Tc (105 днів); ^{129}Te (34 днів); ^{131}I (8 днів); ^{131}Xe (12 днів); ^{133}Xe (2,3 днів); ^{137}Cs (33 роки); ^{144}Ce (282 днів); ^{140}Ba (12,8 днів); ^3H (12,26 року); ^{51}C ($5,8 \cdot 10^3$ років); ^{51}Cr (27,8 днів); ^{58}Co (71 день); ^{60}Co (5,27 року); ^{59}Fe (45 днів); ^{54}Mn (314 днів); ^{99}Mo (2,75 днів); ^{65}Zn (245 днів); ^{289}Pu ($2,43 \cdot 10^4$ років) та інші.

5. Найбільш розповсюджені методи аналізу забруднювачів повітря

Методи контролю, які використовуються для характеристики виробничого та атмосферного повітря, повинні відповідати вимогам:

1. ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования";
2. ГОСТ 12.1.016-79 "ССБТ. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ";
3. ГОСТ 17.2.4.04-81 ОПА "Общие требования к методам определения загрязняющих в воздухе населенных мест";
4. Методические указания. Контроль содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны. - М.: Минздрав СССР. - 1985. - 17 с.

Згідно цим вимогам метод вимірювання концентрацій шкідливих речовин в повітрі робочої зони повинен забезпечувати визначення речовин на рівні - 0,5 ГДК_{М.Р.} в присутності супутніх домішок з сумарною похибкою, яка не перевищує ± 25 відсотків. При цьому передбачається тривалість відбору проб, яка не перевищує:

- * 15 хвилин при визначенні - ГДК_{М.Р.} та ОБРВ;
- * 8 годин (робоча зміна) або 75 відсотків робочого часу при визначенні - середньо-змінних ГДК.

При дослідженні атмосферних забруднень метод вимірювання концентрацій шкідливих речовин повинен забезпечувати визначення на рівні - 0,8 ГДК_{М.Р.} з сумарною похибкою ± 25 відсотків і відбором проби повітря тривалістю:

- * 20-30 хвилин при визначенні - максимально разової концентрації;
- * 24 години (круглодобового відбору проби) при визначенні середньодобової концентрації.

Методи визначення шкідливих речовин в повітрі робочої зони та в атмосфері затверджуються Міністерством охорони здоров'я.

Санітарно-хімічному контролю повітряного середовища підприємств хімічної промисловості та атмосфери населених пунктів присвячені монографії.

Найбільш часто для аналізу відповідних забруднень повітря використовують наступні методи:

Метод	Забрудник
1.Газова хроматографія(ГХ)та ГХ для аналізу рівноважної парової фази (ПАФ – паро-фазовий аналіз)	Леткі сполуки
2.Високомолекулярна рідинна хроматографія	ПАВ, ПХБ, пестициди, висококиплячі сполуки
3.Молекулярна абсорбційна спектроскопія традиційний метод існує багато методик	УФ-, видима, ІЧ-області
4. Атомно-абсорбційний аналіз	Метали, зокрема ртуть
5.Іонна хроматографія	Неорганічні аніони
6. Електрохімічні методи: -полярографія -потенціометрія з іонселективними електродами	Важкі метали, органічні сполуки Сполуки фтору, неорганічні аніони(зокрема нітрат)
7.Хромато-маспектрометометрія з капілярними колонками	Леткі сполуки
8.Атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою	Метали
9. Каталітичні методи	Слідові кількості різних сполук

Часто використовуються гібридні методи (сполучення кількох методів), які будуть розглянуті в цьому курсі стосовно конкретних ситуацій.

Більшість сучасних методів вимірювання радіоактивності ґрунтується на використанні сцинтиляційних лічильників з попереднім концентруванням радіоактивних твердих забруднюючих речовин на переважно мембранних фільтрах.