

Zkušenosti s měřením chemických látek v pracovním prostředí – stanovení strategie měření a výběr metody. Část II.

Možnosti využití měřicí techniky

89. konzultační den Centra HPPL, Hodnocení expozice chemickým látkám na pracovištích, 15.9.2022

Svatopluk Krýsl, Hygienická laboratoř Labtech s.r.o., Klatovy

Metody měření plynných složek

Současné možnosti využití měřicí techniky při měření imisí / emisí - obecně

1. extraktivní způsob měření představuje využití vzorkovací techniky, tj. odběr vzorku ovzduší na filtr, pevný sorbent nebo kapalný absorbent

2. jednorázové měření – kontinuální měření jedné nebo více látek pomocí analyzátoru (resp. více analyzátorů současně)

- Možnosti a omezení:

- Vzorkování na místě umožňuje vhodnou volbou zachytného média odebrat vzorek a následně provést jeho analýzu v laboratoři s možností řízení kvality platné pro akreditovanou laboratoř. Předpokladem je znalost používané technologie, popřípadě místní podmínky na základě předchozích měření. Nevýhodou může být nevhodný způsob vzorkování vzhledem k tomu, že nemáme možnost přímo na místě zjistit aktuální stav prostředí
- Monitorování chemických látek, popřípadě prašnosti s využitím měřicí techniky skýtá možnost sledovat časový průběh měření, sledovat místně emisní zdroje, nevýhodou je omezení na relativně úzký soubor chemických látek, které lze takto měřit

Otázky:

- Lze vhodnou kombinací měření na místě a současně optimálně zvoleným odběrem omezit tyto nevýhody?
- Jaká je v současné době k dispozici měřicí technika pro jednorázová měření ?

Metody měření plynných složek

Analyzátor - technika měření

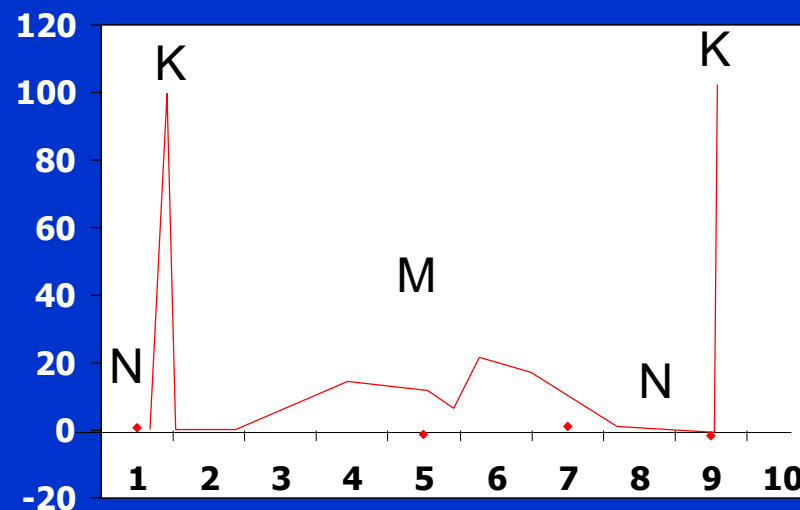
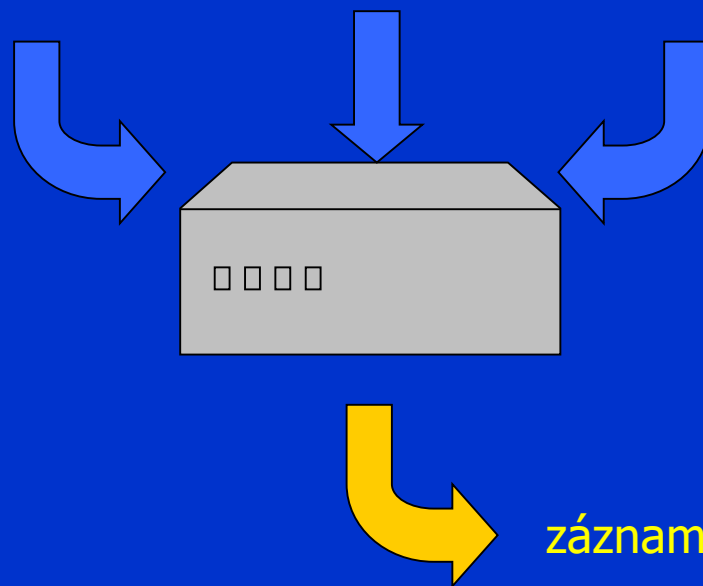
zabezpečení kvality

drift, span...dvě veličiny
charakterizující vlastnosti
analyzátoru

Nulovací plyn

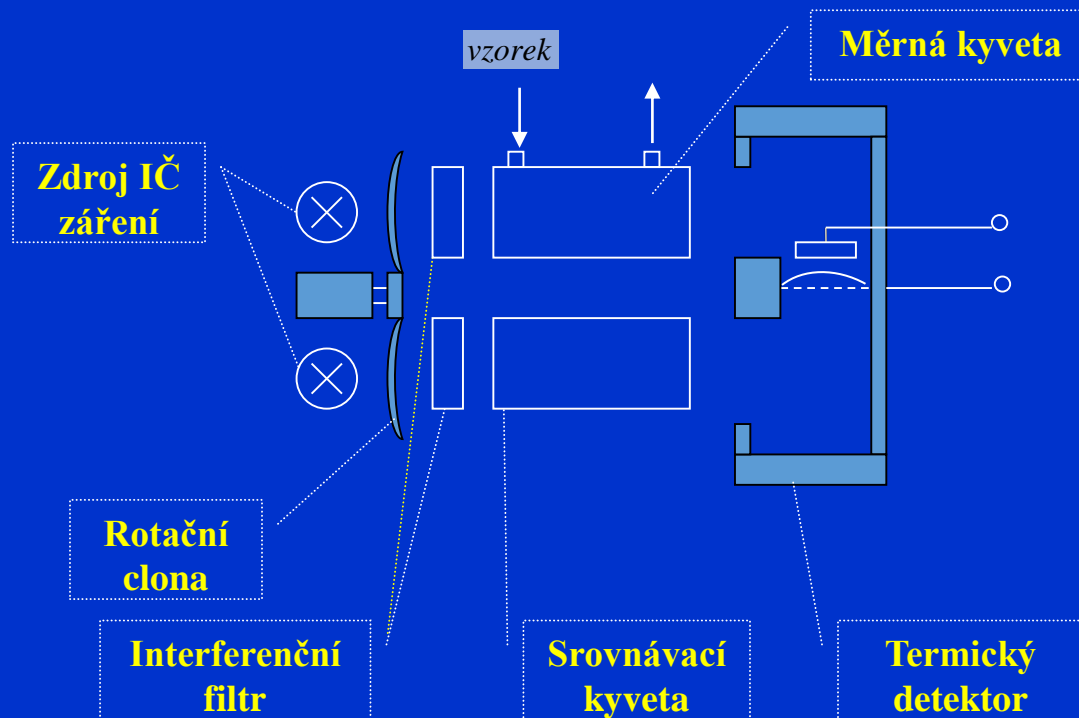
Měřený plyn

Kontrolní plyn



Analyzátořy - metoda IČ

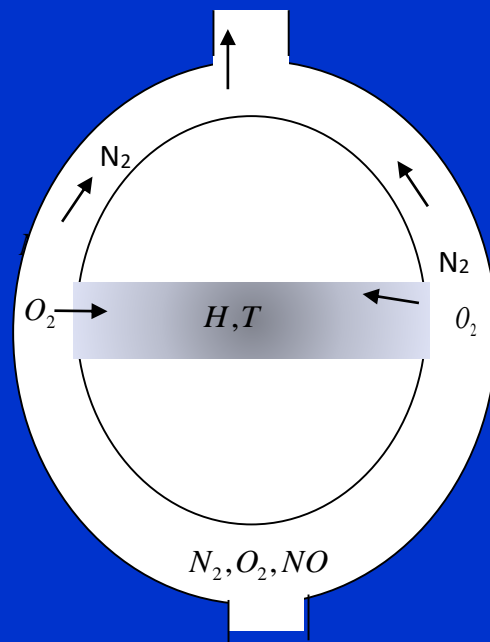
Schéma NDIR spektrometru



Nedisperzní infračervená spektrometrie využívá namísto optické mřížky nebo optického hranolu interferenční filtr, který umožňuje využít pro daný plyn úzký rozsah spektra, kde dochází k absorpci. Běžné je dvou paprskové uspořádání. Nejběžnější analyzátoř v současné době pro stanovení CO, CO₂, NO, SO₂, CH₄ – viz obrázek „kufříkového“ přístroje vpravo. Citlivost jednotky ppm.

Analyzátory - kyslík paramagnetická metoda

- Obsazení elektronového obalu u molekuly kyslíku má za následek jeho chování v magnetickém poli, které v jeho molekule indukuje významný magnetický dipól (tzv. paramagnetismus, kvantitativně popisujeme veličinou - magnetická susceptibilita)
- magnetický dipól způsobuje vtahování molekuly do pole s vyšší intenzitou
- Magnetická susceptibilita je m.j. závislá na teplotě, na této vlastnosti založeno měření koncentrace kyslíku



$$\chi = C/T$$

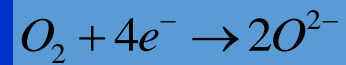
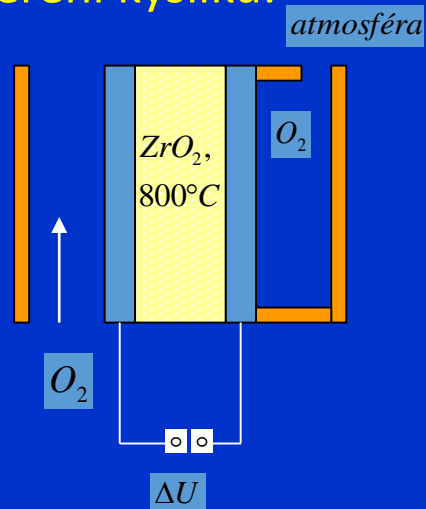
Kyslík je vtahován do nehomogenního magnetického pole obklopujícího tenkostěnnou skleněnou trubicí a snižuje tak její teplotu, snížení teploty je kompenzováno v rámci nulové polohy elektrického zapojení Wheatstoneova můstku

Jedná se o velmi přesné měření na úrovni referenční metody

Analyzátory - elektrochemická metoda

- Elektrochemické stanovení kyslíku, ale i dalších plynů je založeno na amperometrickém nebo potenciometrickém měření
- V současné době se využívá pouze omezeně vzhledem k rušivým vlivům jiných plynů a nestabilitě zařízení (drift), výhodné pro měření CO_2

Příklad měření kyslíku:

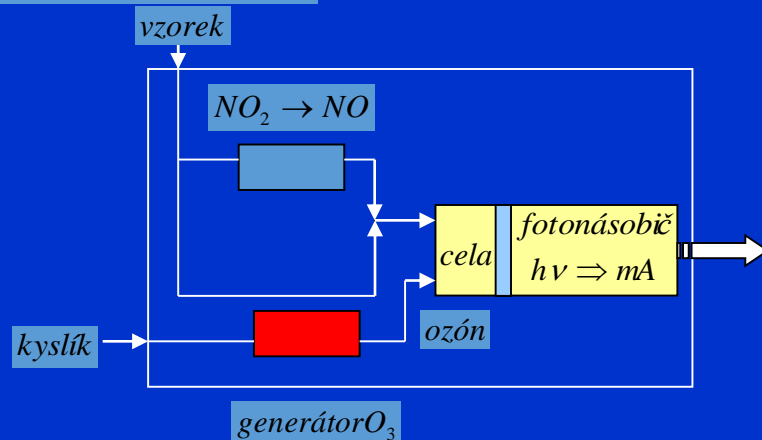


Princip: Migrace do ZrO_2 – vznik potenciálu na Pt elektrodách

Analyzátory – oxidy dusíku

NO a NO₂ – chemiluminiscenční metoda

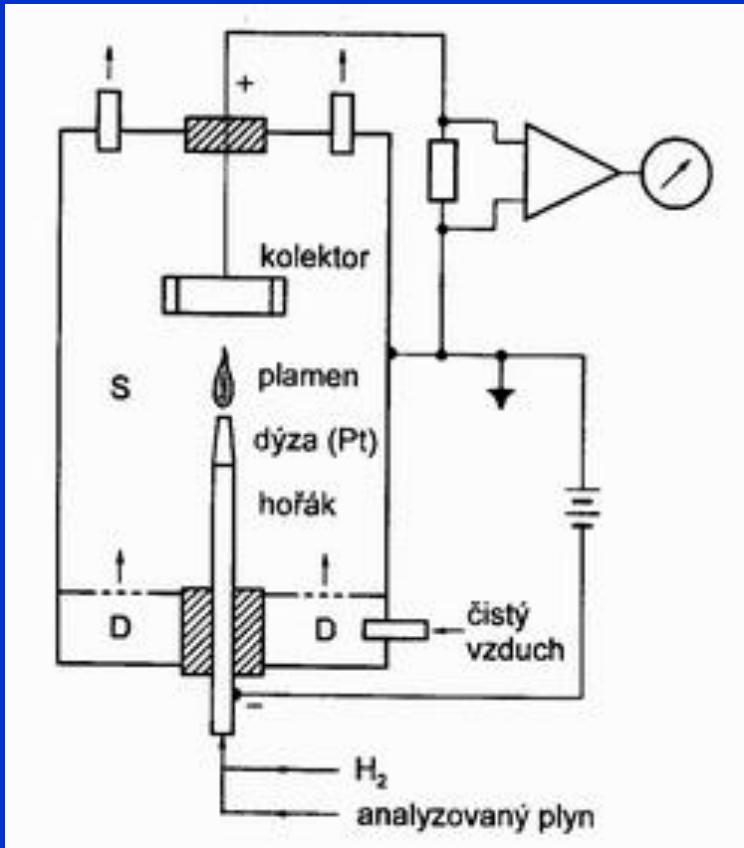
Podstata metody: chemiluminiscenční stanovení založené na reakci oxidu dusnatého s ozónem. Excitovaná molekula uvolňuje foton, který je následně měřen pomocí fotonásobiče
Jde o velmi přesnou a selektivní - **referenční** metodu



Analyzátor, který umožňuje současně stanovení plynů třemi různými metodami (CO, CO₂, SO₂ – NDIR, O₂ – paramag., NO, NO₂ – CHL)

Analyzátoři – organický uhlík

Metoda plamenoionizační



Podstata metody: spalování organických látek v plameni
vzduch/vodík

Princip detekce je používán v plynové
chromatografii – plameno-ionizační
detektor

Odezva detektoru je závislá na
přítomnosti jiných než uhlíkových atomů
v molekule, proto by měl být zaveden tzv.
odezvoový faktor

Analyzátor umožňuje monitorovat časový
průběh koncentrace organického uhlíku

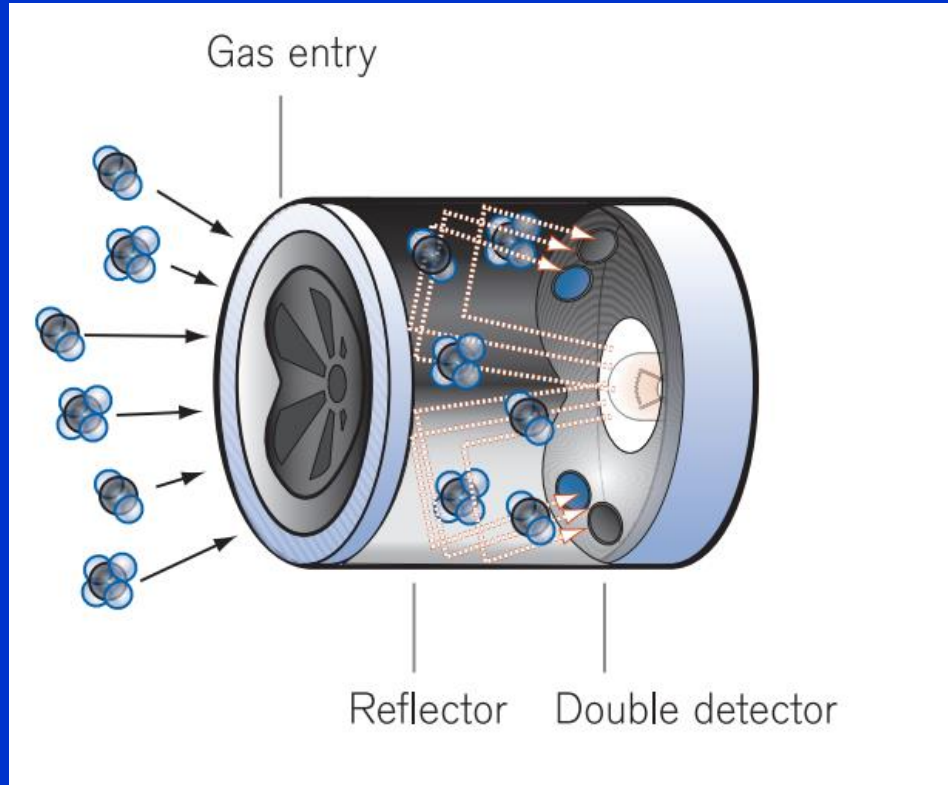


Metody měření plynných složek analyzátořy

Závěry

- Analyzátořy jsou konstruovány selektivně pro daný plyn
- Umožňují velmi přesné měření bez vlivu matrice
- Jejich uplatnění je především při analýzách odpadních plynů – emisí
- Některé principy se rovněž využívají při měření imisí venkovního ovzduší, kde mohou být měřeny koncentrace až o tři řády nižší (ppb)
- Rovněž existují jejich senzorové verze, které jsou založené na popsaných principech stanovení

Metody měření plyných složek – IR senzory

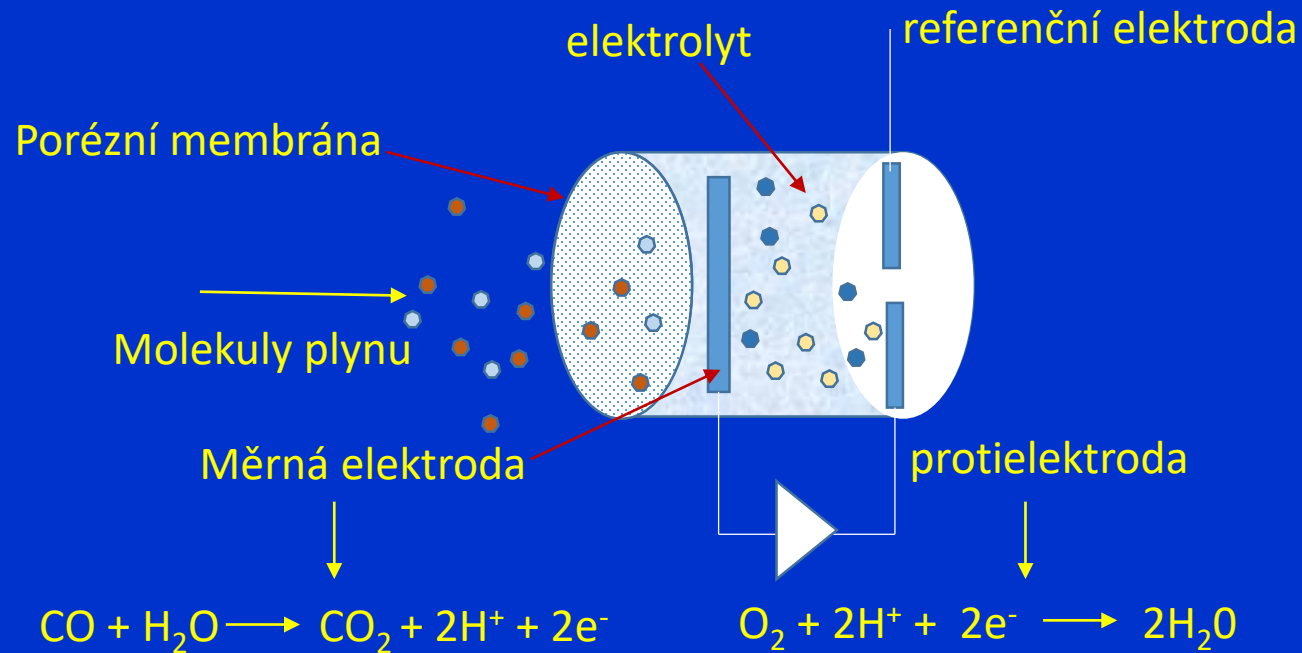


Princip: některé molekuly plynů po vstupu do komůrky detektoru absorbují IČ záření v charakteristické oblasti vlnových délek. Detektor „vnímá“ tuto změnu a převádí ji na elektrický signál.

Hlavní komponenty ovzduší takto neinteragují. Využití především pro organické látky je možné i v kombinaci s elektrochemickým principem měření.

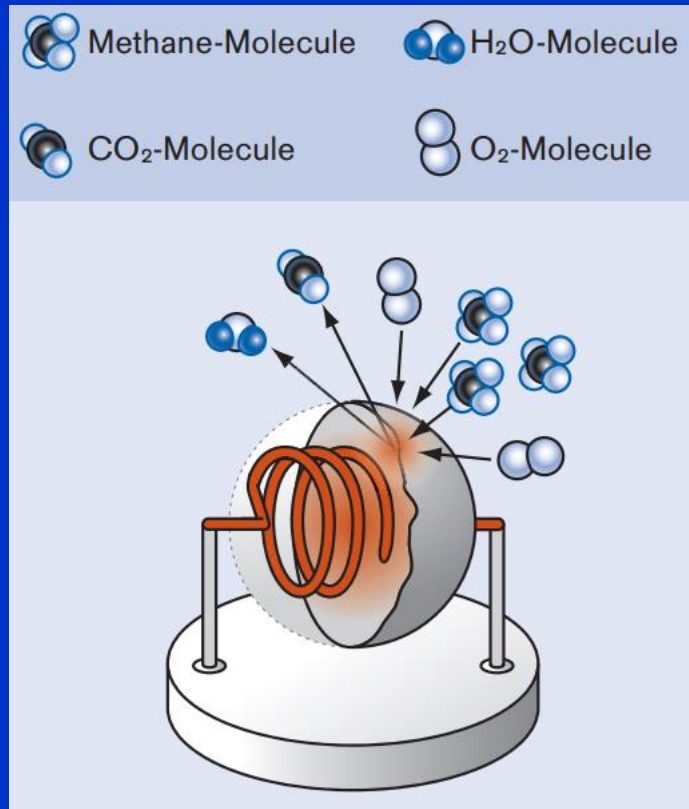


Metody měření plynných složek elektrochemické senzory

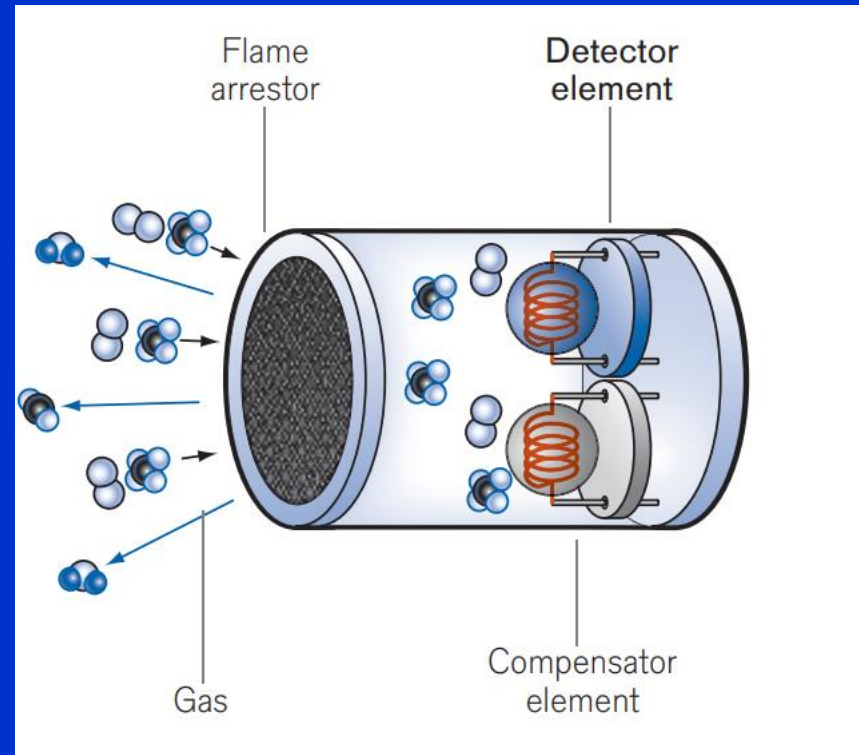


- „chytré sensory“ obsahují EPROM vnitřní paměť (kalibrace, přepočít.)
- Některé senzory lze použít i v inertní atmosféře, je nutné je ale „zotavit“ přes noc v běžné atmosféře
- Elektrolyt je specifický pro určitou skupinu látek

Metody měření plynných složek senzory s katalytickým ložem



Princip: plyny se katalyticky oxidují na povrchu katalyzátoru a změna jeho teploty je měřena



Možnost stanovení metanu v rozsahu 0 – 100 % tzv. LEL (lower explosion limit) senzory pro stanovení výbušnosti prostředí

Metody měření plynných složek – senzory fotoionizační (PID) senzor

- Využívá ionizace různých látek využitím silného UV záření
- Detekce molekul je závislá na jejich ionizačním potenciálu
- Ten je relativně nízký u alkanů, aromátů a aminů, pro některé (například amoniak, metanol, aceton) je nutné využít silnější emisní zdroj (argonovou výbojku). Řadu látek ale nelze běžně ionizovat (například tetrachlorethan, kyanovodík, nízkovroucí alkany – metan, etan).
- Výhody – lze zjistit přítomnost organických / anorganických látek – jejich emisní zdroj, nelze je ale stanovit v případě směsi

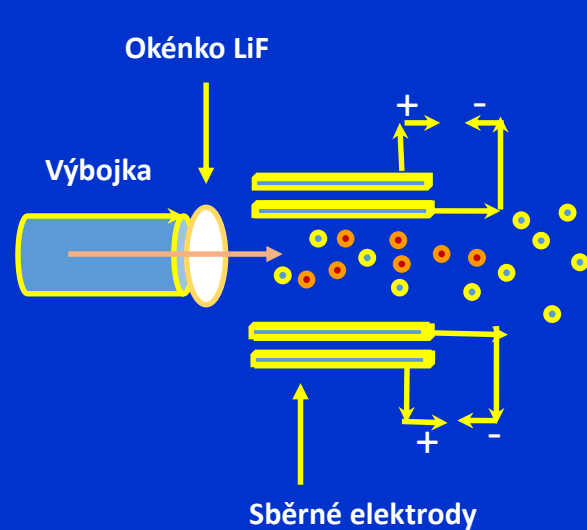
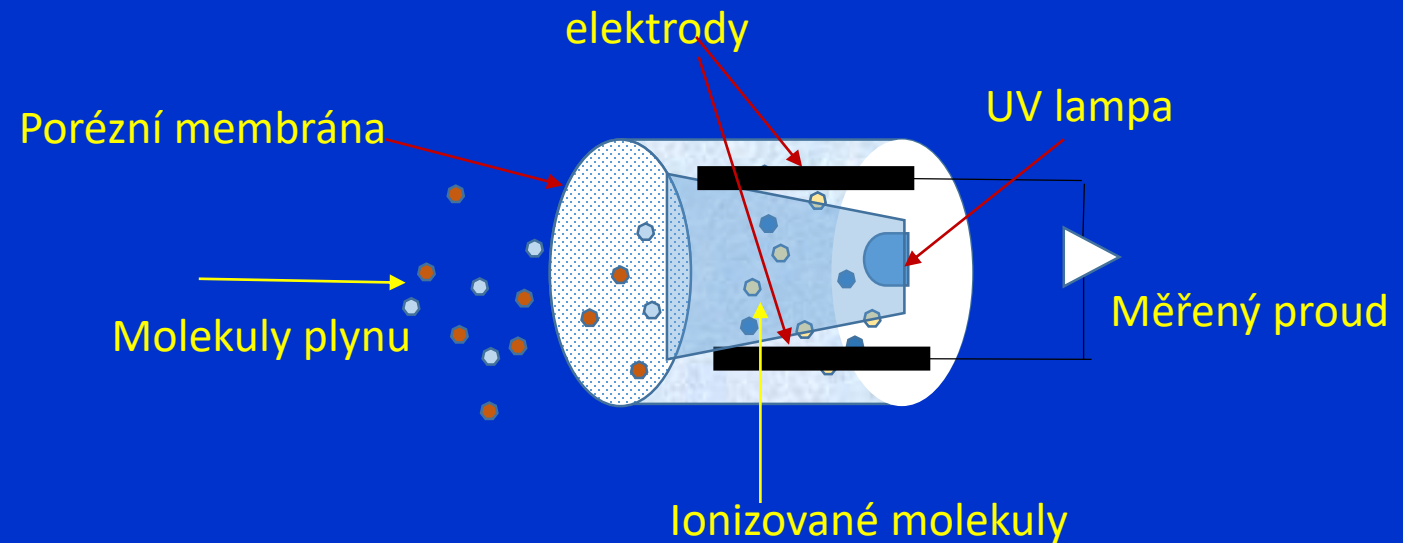


Schéma fotoionizačního detektoru



Fotoionizační (PID) senzor

Metody měření plynných složek – multisenzory



- V jednom přístroji lze současně monitorovat až 7 plynů
- Lze tam vložit - IR, PID, EL nebo katalytický senzor



Metody měření plynných složek - senzory

Závěry

- Senzory jsou především využívány z hlediska bezpečnosti prostředí
- Pro využití při měření v pracovním prostředí je jejich využití omezené
- V tomto případě mohou být alternativní verzí detekčních trubiček
- Jejich validace pro měření je rovněž omezená – lze je kalibrovat, zajišťovat jejich kontrolu jednorázovou kontrolou (tzv. bump test), ale testovat jejich selektivitu pro danou směs plynů prostředí je problematické
- Lze je ale využít pro zjištění zdroje emisí, popřípadě časového průběhu koncentrace. Především je tato možnost významná u PID senzoru, který je v současné době využíván v průmyslové hygieně pro monitorování úniků nebo maximálních koncentrací už na úrovni ppb

Metody měření plynných složek - senzory

- PID senzory jsou využívány pro svoji rychlou odezvu jako prostředek pro zjištění účinnosti výměny vzduchu za využití stopovacích organických látek
- PID senzory mají rovněž omezenou selektivitu, která je do jisté míry nastavitelná použitou lampou: například lampa 9,8 eV dokáže detekovat benzen, který má ionizační energii 9,25 eV, ale ne acetaldehyd (10,21 eV) publikované korekční faktory jsou vztaženy na isobutylem, ty se dají použít pouze pro jednu ionisovatelnou látku, v případě více látek je odezva a její korekce nepřesná
- dále je třeba vzít v úvahu, že přítomnost vodní páry může snižovat svoji absorpci intenzitu UV záření a ovlivňovat výsledek
- Jako zajímavé a určitě výhodné pro zvýšení kvality měření se ukazuje současné měření měření VOC PID senzorem a odběrem na trubičku s AU

Metody měření plynných složek - senzory

Jak se ukazuje, je stále asi nejlepší strategií je využití našich zkušeností, znalostí a chemické erudice a někdy i vlastních sensorických vlastností.

Děkuji za pozornost