

Ing. Zdeněk W e b e r, VÚHU

Využití infračervené spektroskopie při řešení problematiky životního prostředí v oblasti SHR

1.0 Úvod

Prudký rozvoj průmyslu, energetiky a těžby hnědého uhlí v severo-českém kraji přináší s sebou mnoho negativních jevů, projevujících se hlavně v oblasti životního a pracovního prostředí. Tyto projevy intenzivní průmyslové činnosti si vyžadují zvýšenou pozornost a využívání nejmodernější přístrojové techniky při výzkumu jejich původu, šíření i působení. Plnou podporu vyslovil této problematice i XV. sjezd KSČ a stranické orgány vytváří veškeré podmínky pro její řešení.

Jedním z úkolů, řešených útvarem ŽPP ve VÚHU v Mostě, je výzkum analytických metod vhodných ke sledování plyných a pevných exhalací, které vznikají jako důsledek povrchové těžby hnědého uhlí. Stále širšího uplatnění, při výzkumu vzniku a šíření plyných exhalací, nachází použití infračerveného záření - infračervené spektroskopické analýzy.

2.0 Infračervená absorpční spektrofotometrie

Podstatou metody je absorpce elektromagnetického záření molekulami látek. Běžně využívanou oblastí je infračervené záření vlnových délek $2 - 25 \mu$, tedy o vlnočtech $400 - 5000 \text{ cm}^{-1}$. V důsledku absorpce záření dojde k přechodu molekuly nebo její charakteristické skupiny na vyšší energetický stav. Změny v intenzitě záření se vhodným způsobem zpracují a přenesou na záznamové zařízení zapisovače. Výhodou metody je, že lze stanovit kvalitativně i kvantitativně několik látek vedle sebe bez předchozí náročné separace. Infračervené spektrum lze získat po předchozí vhodné úpravě jak u látek pevných, tak i kapalných a plyných.

Pro náš výzkum je používán v ČSSR rozšířený infračervený spektrofotometr UR-20 fy Karl Zeiss Jena. Jeho hlavní součásti tvoří:
zdroj záření - silitový hořák (tyčinka s SiC), pracující při teplotě 1200°C , uložený v plášti chlazeném vodou;
optická část - rozkladné hranoly z materiálu propouštějícího infra-

červené záření, to je chlorid sodný, bromid draselný a fluorid lithný. Každý z hranolů je vhodný pro určitý rozsah frekvencí. Monochromaticnost záření je určena šířkou vstupní štěrby. Pomocnou optiku tvoří rovinná a dutá zrcadla.

Indikační zařízení - tepelný indikátor (termočlánek).

Schéma uspořádání infračerveného spektrofotometru je na obr. 1.

Důležitou součástí příslušenství přístroje jsou měrné kyvety, umožňující měření kapalných vzorků. Jsou to rozebíratelné kyvety, jejichž hlavní částí jsou okénka z materiálu propustného pro infračervené záření (NaCl, KBr), oddělená od sebe distanční fólií, jež vymezuje účinnou tloušťku kyvety. Vzorek se vpravuje do měrného prostoru zvláštními plnicími otvory. Kyvety pro plynné vzorky mají větší aktivní tloušťku a mohou mít i delší dráhu paprsku zprostředkovanou soustavou zrcadel.

Infračervené spektrum je zaznamenáváno jako závislost propustnosti vzorku na vlnočetu. Charakteristické skupiny molekul absorbují záření při určitých, stálých vlnočtech, což se projeví při zápisu spektra jako tak zvaný absorpční pás. Pro analytické využití spektra je důležité přesné určení vlnočtu a intenzity absorpčního pásu. Pro kvalitativní analýzu lze spektrum rozdělit na dvě části, oblast charakteristických frekvencí ($1600 - 3800 \text{ cm}^{-1}$) pro určité skupiny atomů a oblast "finger prints" (otisky prstů), kde na vzhled spektra má vliv složení celé molekuly ($400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$). Kvantitativní analýza vychází z platnosti Lambert - Beerova zákona, vyjadřujícího závislost intenzity absorpčních pásů na koncentraci měřené látky ve směsi.

$$E = \log \frac{I_0}{I_d} = k \cdot c \cdot d$$

E - extinkce; I_0 - intenzita záření při nulové tloušťce kyvety; I_d - intenzita záření při tloušťce kyvety d ; c - koncentrace látky v mol/l; d - tloušťka absorbující vrstvy; k - molární dekadický extinkční koeficient.

Poměr I_d/I_0 se nazývá propustnost (T) a její reciproká hodnota absorpce (A). Obě se vyjadřují v procentech.

3.0 Využití infračervené spektroskopie

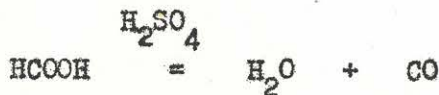
Problémů, týkajících se znečištění pracovního a životního prostře-

dí jako důsledku povrchové těžby hnědého uhlí, je mnoho. Infračervená spektroskopie umožňuje výzkum některých méně sledovaných škodlivin a exhalátů obecně, čímž rozšiřuje možnosti výzkumu vzniku, šíření a vzájemných vztahů mezi jednotlivými komponenty znečištěného ovzduší povrchového lomu.

3.1 Určení spekter některých látek tvořících ovzduší lomových provozů

Plné využití infračerveného spektrofotometru vyžaduje dobrou znalost spekter a vlnočtů absorpcí jednotlivých látek přicházejících v úvahu jako produkty povrchové důlní činnosti. Výzkum se soustředil hlavně na produkty samovznícení uhlí kysličník uhličitý, kysličník uhelnatý, kysličník siřičitý, sirovodík. Z organických látek to byly metan, etan, eten, propan, butan a některé jejich deriváty, dále pak vyšší polycyklické uhlovodíky kancerogenního charakteru.

Nejprve bylo třeba vyřešit problém proměření čistých látek. Vypracováním metodiky získávání anorganických plynů, pomocí jednoduchých chemických reakcí, ze snadno dostupných chemikálií, bylo umožněno operativní a dostatečně přesné proměření jejich spekter, bez nutnosti zvyšování investic na nákup materiálu. Bylo třeba ovšem respektovat náchylnost okének plynových kyvet, k poškození případnou zvýšenou vlhkostí plynu, a to hlavně u exotermních reakcí. Proto byla mezi kyvetu a reakční nádobu vložena dvojice kondenzátorů chlazených okolním vzduchem. Tato metodika umožňuje získat 100 %ní koncentraci plynu do vzorkovací kyvety, ze které lze odebrat jeho libovolné množství. Tím jsou vytvořeny předpoklady k získání kalibrační křivky některého z plynů pro účely kvantitativní analýzy. Příklad kalibrační křivky kysličníku siřičitého je na obr. 2. Pro ilustraci je možno uvést reakci, jejíž pomocí byl získáván kysličník uhelnatý. Jedná se o dehydrataci kyseliny mravenčí kyselinou sírovou.



Na obr. 3 jsou shrnuty do jednoho spektra hlavní absorpční pásy některých plynných exhalátů.

Čisté organické látky metan, etan, propan, butan a jejich některé deriváty byly proměřeny ve spolupráci s VÚCHVÚ CHZ ČSSP v Záluží.

Odtud se podařilo také získat vzorky alifatických i polycyklických vyšších uhlovodíků, které se mohou vyskytovat buď ve formě aerosolů, nebo plynů v ovzduší lomového provozu. Na obr.4 je příklad spektra 3,4 benzopyrenu, který je zástupcem polycyklických uhlovodíků s kancerogenními účinky.

Všechna tato spektra umožňují rychlé přiřazení absorpčních pásů vzorků, odebraných v prostoru lomu, k určitému typu látky. Pro potřeby kvantitativní analýzy malých množství vzorků obsahujících stopové koncentrace látek, bude nutné zvýšit citlivost analyzátoru UR-20 doplněním jeho příslušenství o přídatný zapisovač a kyvetu s větším objemem a několikanásobnou dráhou paprsku.

3.2 Analýza plyných exhalací

Možnost stanovení jednotlivých složek ovzduší lomu bez předchozí separace vytváří dobré předpoklady pro výzkum prostředí lomových provozů z hlediska znečištění ovzduší. Odebrané vzorky plyných směsí o dostatečném množství a koncentraci, lze po převozu a převedení do měrné kyvety během několika minut v laboratoři analyzovat. Nevýhodou je nutnost převozu vzorků z provozu do laboratoře a prakticky nemožnost jejich dalšího skladování, a tedy i nemožnost zopakování analýzy. Je současně nutné dbát na to, aby vzorky neobsahovaly větší množství vlhkosti, která jak už bylo uvedeno škodí okénkům kyvet. Je současně třeba dodržet určitou dostatečnou koncentraci látek, což si vynucuje odběr plyných exhalací provádět v blízkosti jejich zdrojů, to znamená v blízkosti zápar. Metoda tedy není příliš vhodná pro analýzy vzorků obsahujících stopové koncentrace látek.

Toto zjištění vede k myšlence tyto látky určitým způsobem zakonzentrovat a potom stanovit jejich spektrum. Nabízí se možnost využití sorpčních schopností částic hlušiny a uhlé substance, které jsou v příslušné oblasti lomu dlouhodobě ve styku s exhalacemi a ty se mohou za určité období zakonzentrovat na jejich povrchu. Pro využití těchto možností byla vypracována metodika zakonzentrování látek sorbovaných na povrchu částic uhlí a hlušiny na vhodný nosič, jejich desorpcí z určitého množství vzorku. Následnou desorpcí z nosiče a převedením plyné směsi do měrné kyvety bylo možno stanovit infračervené spektrum i při stávající citlivosti přístroje. Tato metodika přinesla již něko-

lik nových poznatků o složení ovzduší lomu a vzájemném vztahu jeho složek. Příklad spektra získaného touto metodikou je na obr. 5. Jednalo se o vzorek získaný desorpcí z 15 g hlušiny pocházející z lomu Pokrok z hloubky cca 70 m pod úrovní okolní krajiny. Desorpcí při teplotě 350 °C, kdy jako nosný plyn sloužil dusík, bylo analyzováno 132 ml směsi. Spektrum dokládá přítomnost kyslíčnicku uhličitého a uhelnatého, metanu v ovzduší lomu, ale také jsou zde absorpční pásy, které lze přiřadit k uhlovodíkům typu etan, propan, eten, propen, acetylen a vyšším nasyceným i nenasyceným alifatickým uhlovodíkům. Zajímavé je zjištění přítomnosti karbonsulfidu, který pravděpodobně vzniká sekundární reakcí kyslíčnicku uhelnatého a sirovodíku, čímž je nepřímě dokázána přítomnost H_2S v ovzduší lomových provozů. Tato metodika najde jistě uplatnění při dalším výzkumu životního a pracovního prostředí na povrchových hnědouhelných dolech.

3.3 Analýza aerosolů

Další využití infračervené spektrofotometrie se nabízí pro analýzu aerosolů zachycených na filtrech při měření polétavé prašnosti. Hlavně v období nepříznivých meteorologických podmínek, a s tím souvisejícího extrémního znečištění ovzduší, je koncentrace aerosolu dostatečně velká pro účely infračervené analýzy. Současná etapa výzkumu v této oblasti se zabývá vypracováním vhodné metodiky pro získání aerosolu a jeho převedením do formy vhodné pro analýzu. To s sebou přináší několik problémů, na jejichž řešení je závislá budoucí využitelnost metodiky. Problémy se týkají hlavně nalezení nejvhodnějšího druhu filtru, nejvhodnějšího rozpouštědla aerosolu a odstranění nutné součásti vzorku, částic polétavého prachu. Dosavadní výsledky již přinesly některé nové poznatky z oblasti vzniku a šíření aerosolů. Nejdůležitější se jeví nápadná podobnost spekter získaných extraktů aerosolů se spektry polycyklických aromatických uhlovodíků. Je tedy zřejmé, že se tyto látky šíří v oblasti povrchového lomu ve formě aerosolů. Po vypracování přesné metody odběru a úpravy vzorků umožní tyto analýzy určit blíže složení aerosolů vznikajících v hnědouhelných povrchových lomech a jejich vztah k ostatním součástem ovzduší.

4.0 Závěr

Dosavadní výsledky výzkumu ovzduší povrchových lomů pomocí infračervené spektroskopické analýzy ukazují, že možnosti využití této metody jsou široké a že metoda najde své uplatnění jak při analýzách vzorků odebraných přímo v prostoru lomu, tak i laboratorně připravených modelových směsí i čistých látek. Je to moderní analytická metoda, která umožní rozšířit škálu sledovaných látek tvořících ovzduší hnědouhelných lomových provozů.

Recenzoval: Ing. V. Hrubý

S h r n u t í

Využití infračervené spektroskopie při řešení problematiky životního prostředí v oblasti SHR

Článek se zabývá dosavadním využitím infračerveného spektrofotometru UR-20 při řešení problematiky znečištění ovzduší povrchových hnědouhelných lomů a nastiňuje další možnosti jeho využití. Jsou uvedeny hlavní absorpční pásy některých látek, tvořících ovzduší lomových provozů, příklad kalibrace kysličníku siřičitého, spektrum 3,4 benzpyrenu a směsí látek získané metodou desorpce plynů z povrchu částic hlusiny.

Р е з ю м е

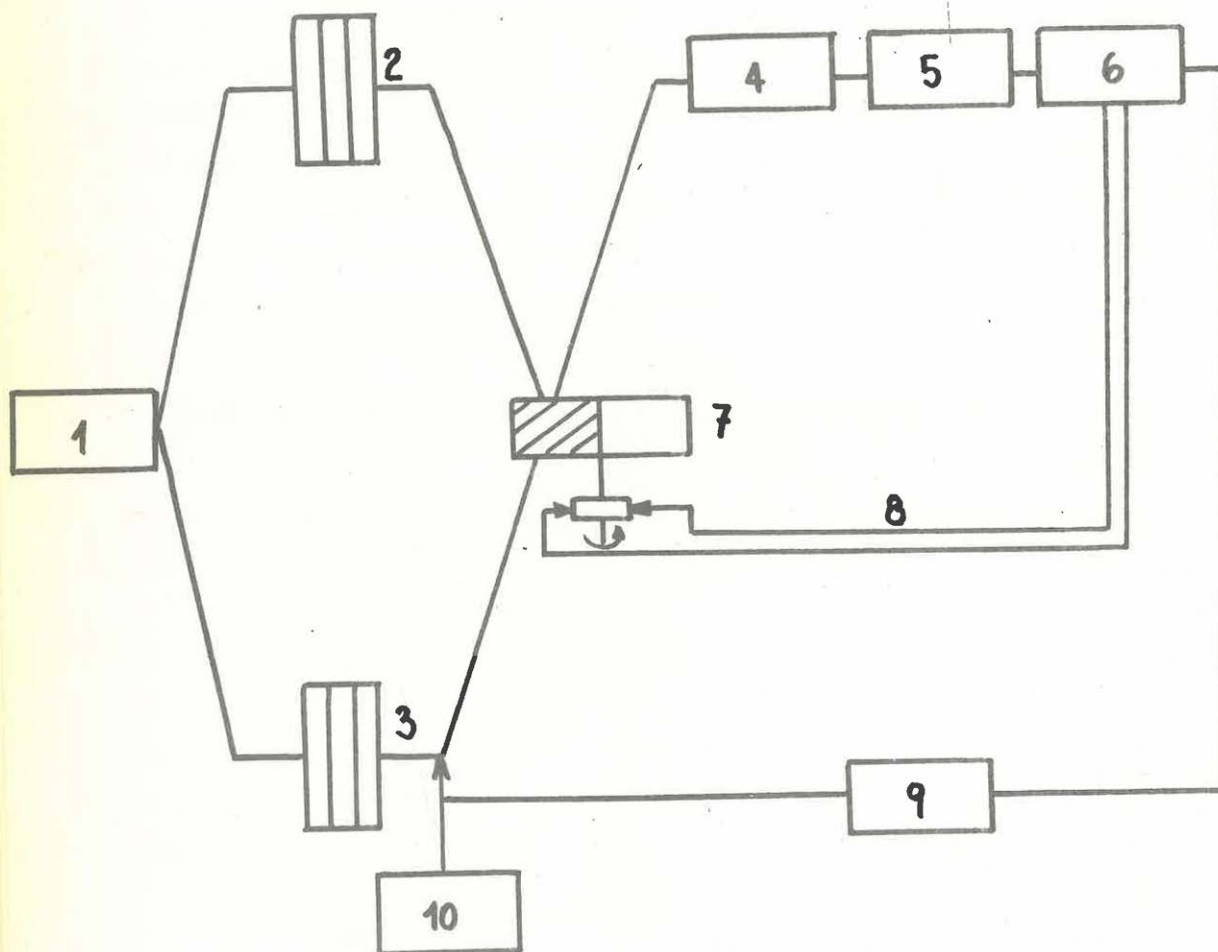
Применение ИК-спектроскопии при решении проблем охраны окружающей среды в бассейне СВВ

В статье указаны существующие и перспективные способы употребления ИК-спектрофотометра УР-20 при решении проблематики загрязнения атмосферы вокруг открытых бурогольных разработок. Даны сведения об основных зонах поглощения некоторых веществ в атмосфере открытых разработок; дан пример количественного определения (калибрации) двуокиси серы; в последствии показаны спектры 3,4 бензпирена и смеси веществ полученной в результате десорбции газов с поверхности частиц пустой породы.

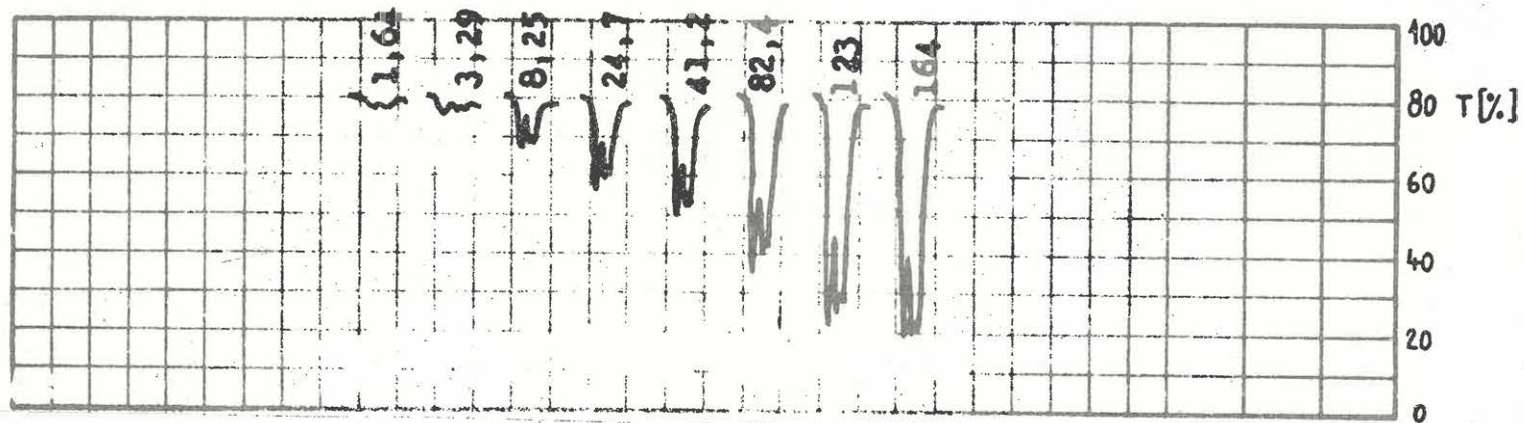
Z u s a m m e n f a s s u n g

Ausnützung der infraroten Spektroskopie bei der Lösung der Umweltschutzprobleme im Nordböhmischem Braunkohlenrevier

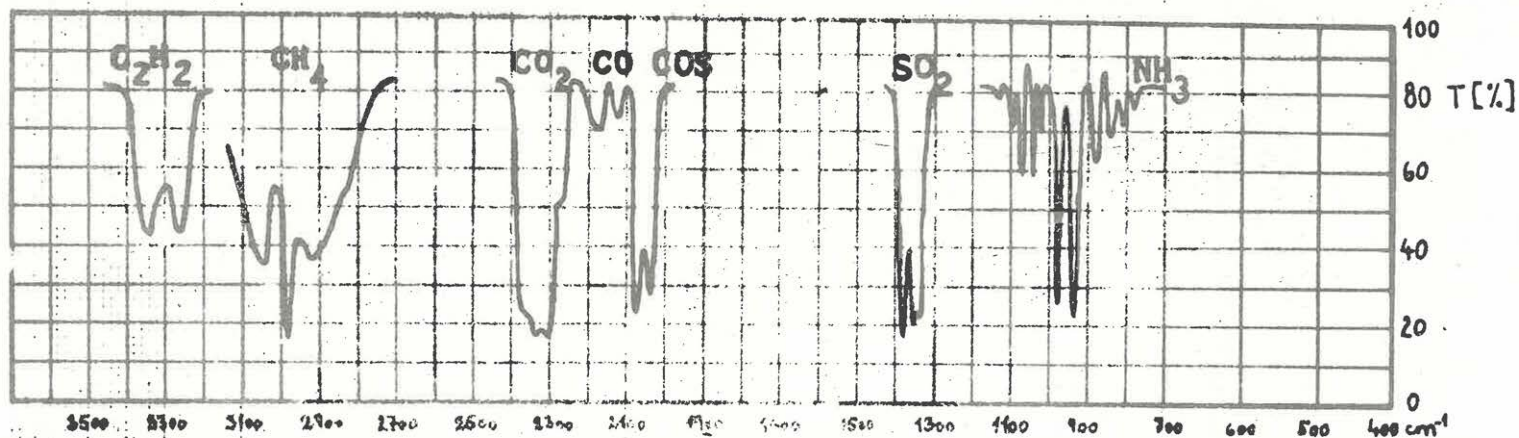
Der Artikel beschreibt die Ausnützung des infraroten Spektrophotometers UR-20 bei der Lösung der Problematik der Umweltverschmutzung durch Braunkohlentagebaue und führt weitere Möglichkeiten seiner Anwendung an. Es werden die wichtigsten Absorptionsbänder einiger in der Atmosphäre der Tagebaue vorkommender Stoffe beschreiben, z.B. die Kalibrierung des Schwefeldioxydes, das Spektrum des 3,4 Benzpyrens und des durch die Desorption der sich auf der Oberfläche der Abraumteile befindlichen Gase gewonnenen Stoffgemisches.



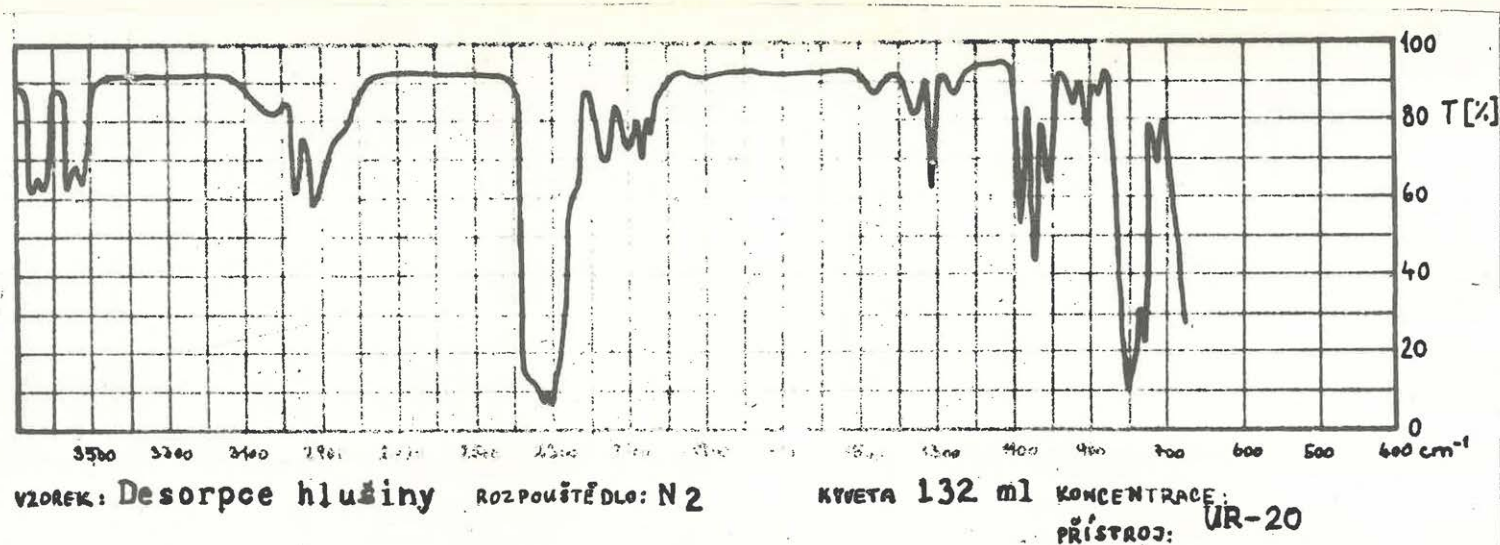
Obr. 1 - Schéma uspořádání infračerveného spektrofotometru UR-20
1-zdroj záření; 2-měrná kyveta; 3-srovnávací kyveta; 4-mono-
chromátor; 5-přijímač záření; 6-zesilovač; 7-otočné sektoro-
vé zrcadlo; 8-usměrňovač; 9-servomotor; 10-zapisovač



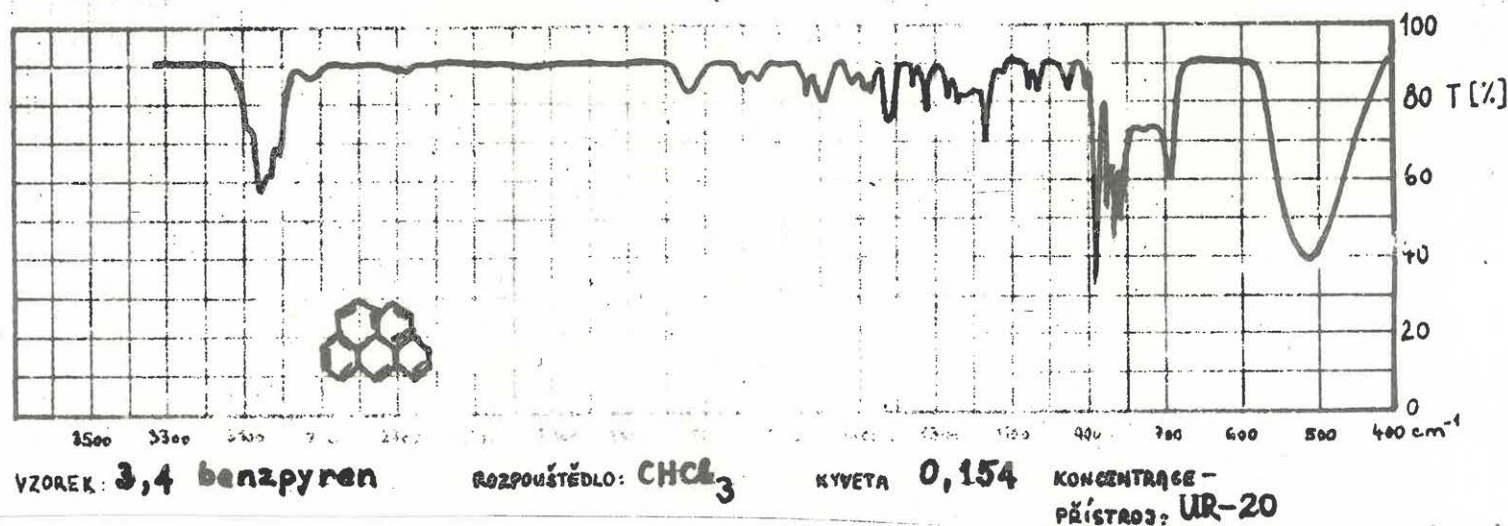
Obr. 2 - Kalibrace kysličníku siřičitého ($\nu = 1376 \text{ cm}^{-1}$, kyveta NaCl 132 ml, koncentrace v ppm. 10^{-2})



Obr. 3 - Hlavní absorpční pásy některých plynných exhalátů



Obr. 5 - Spektrum směsi plynů získané desorpcí z hlušiny při 350 °C



Obr. 4 - Infračervené spektrum 3,4 benzpyrenu majícího prokazatelné kancerogenní účinky