

## OZNACZANIE ZAWARTOŚCI TLENKÓW AZOTU W POWIETRZU METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

### 1. WPROWADZENIE

Azot uczestniczy w podstawowych geochemicznych cyklach obiegowych. Obok węgla, wodoru i tlenu, stanowi jeden z podstawowych pierwiastków budulcowych organizmów. Wysoka energia wiązania w cząsteczce diazotu  $N_2$  wynosząca 950 kJ/mol stanowi przyczynę trwałej obecności azotu w atmosferze w stężeniu 76 % i bardzo niskiej bezpośredniej dostępności dla organizmów żywych. Zdolność wiązania azotu atmosferycznego przez mikroorganizmy szacuje się globalnie na poziomie około 140 mln ton rocznie. Znaczącym naturalnym źródłem azotu związanego są elektrostatyczne wyładowania atmosferyczne.

Naturalne procesy obiegu azotu są źródłem **azotu organicznego** obecnego w zanieczyszczonych wodach i ściekach. Związki białkowe, aminokwasy i inne produkty degradacji białek i amonifikacji występują w podwyższonej ilości w ściekach bytowo - gospodarczych, komunalnych oraz ściekach rolniczych np. hodowlanych.

W środowisku oznacza się związki azotu w postaci azotanów, azotynów, amoniaku, mocznika oraz amin.

**Azot azotanowy(III) i azotanowy(V)** wprowadzany jest do środowiska w ilości około 80 mln ton rocznie zwłaszcza przy intensywnych uprawach rolnych, przez nawożenie gleb syntetycznymi nawozami azotowymi, zwykle wraz z azotem amonowym. Nie małym źródłem zanieczyszczeń związkami azotowymi są procesy spalania paliw energetycznych i silnikowych. Wydzielane w nich **tlenki azotu** uczestniczą w reakcjach łańcuchowych smogu fotochemicznego, skąd następnie wyfukiwane są wraz z opadami atmosferycznymi. Zwłaszcza wody podziemne i przypowierzchniowe na terenach rolniczych mogą zawierać znaczące ilości azotanów(V) i azotanów(III) dochodzące do kilkudziesięciu  $mg\ N_{NO_x}/dm^3$ . Również ścieki po biologicznym oczyszczaniu wykazują zwiększone zawartości anionowych związków azotu i soli amoniaku.

Podwyższone ilości azotanów(III) i azotanów(V) w zasobach wodnych, występujące niekiedy wraz z fosforanami, powodują nadmierny wzrost roślinności wodnej, po którym następuje gnicie prowadzące do odtlenienia wody i załamania ekosystemu zbiorników wodnych.

Azotany(III) i azotany(V) pozostają zwykle we wzajemnej lokalnej równowadze. Azotany(III) stanowią rezultat częściowej redukcji azotanów(V), przy czym łatwo utleniają się tlenem do azotanów(V). Aniony tlenowe azotu są aktywne chemicznie oraz stanowią silne utleniacze związków redukujących zawartych w wodzie i ściekach.

Według norm WHO ustalonych w 1970 r., zawartość azotu azotanowego(V) w wodzie pitnej powinna być mniejsza od  $11,3\ mg/dm^3$ , natomiast zawartości powyżej  $22,6\ mg/dm^3$  ocenia się jako niedopuszczalne. Wysokie zawartości azotanów(V) w wodzie pitnej mogą powodować sinicę, zagrażającą zwłaszcza małym dzieciom.

Do oznaczeń azotu azotanowego(V), azotanowego(III) i amonowego opracowano liczne metody analityczne we wszystkich technikach analityki instrumentalnej.

## 2. TLENKI AZOTU I CEL ĆWICZENIA

Tlenek azotu (NO) i ditlenek azotu (NO<sub>2</sub>) często są traktowane łącznie jako tlenki azotu NO<sub>x</sub>. W powietrzu tlenki azotu mogą pochodzić ze źródeł naturalnych, takich jak wyładowania atmosferyczne, wybuchy wulkanów, bakteryjne trawienie materii organicznej. Naturalne stężenie NO<sub>x</sub> kształtuje się na poziomie 0,01 ppm. Antropogeniczne (zarówno w warunkach domowych jak i przemysłowych) wytwarzanie tlenków azotu jest związane ze spalaniem paliw kopalnych stałych oraz gazowych w wysokiej temperaturze, gdy możliwa jest reakcja azotu z tlenem. Ważnym źródłem NO<sub>x</sub> są silniki spalinowe i odrzutowe. Tlenki azotu mogą przedostawać się do atmosfery również z procesów produkcyjnych z udziałem stężonego kwasu azotowego oraz procesów pirotechnicznych.

Tlenki azotu są związkami aktywnymi chemicznie. Dobrze rozpuszczają się w wodzie, tworząc HNO<sub>3</sub> i HNO<sub>2</sub>, które mają znaczny udział w tworzeniu kwaśnych deszczy. Pod wpływem promieniowania ultrafioletowego reagują z węglowodorami, przyczyniając się do tworzenia smogu fotochemicznego. Działają drażniąco na błony śluzowe dróg oddechowych, przy wyższych stężeniach mogą wywoływać obrzęk płuc, rozszerzenie naczyń krwionośnych wywołujące spadek ciśnienia krwi, bóle i zawroty głowy. Nadmierne stężenie tlenków azotu w środowisku powoduje uszkodzenie roślin, tworzenie się w glebie mutagennych i rakotwórczych nitrozoamin.

Emitowany do atmosfery NO<sub>2</sub> odgrywa ważną rolę w reakcjach fotochemicznych, prowadzących do tworzenia się ozonu oraz szeregu szkodliwych dla zdrowia związków organicznych.

Prawodawstwo polskie przewiduje maksymalne stężenie tlenków azotu w powietrzu atmosferycznym w przeliczeniu na N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: średniodobowe – 200 µg/m<sup>3</sup> i jednorazowe dwudziestominutowe – 600 µg/m<sup>3</sup>.

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z problemem zanieczyszczenia powietrza tlenkami azotu i oraz oznaczenie tlenków azotu(IV) w powietrzu.

### 2.1 DEFINICJE

- zanieczyszczenia biogenne (naturalne) powstające w wyniku wybuchów wulkanów, erozji kontynentu i przenoszone przez wiatr nawet na duże odległości, rozpylanie wody morskiej zawierającej chlorek sodu i siarczan magnezu, rozkładu materii martwej oraz procesów mikrobiologicznych, podczas których do atmosfery uwalniane są gazy takie jak: siarkowodór, amoniak, tlenek węgla, metan, węglowodory;
- zanieczyszczenia antropogenne związane są z działalnością gospodarczą człowieka. Do antropogenicznych źródeł zanieczyszczeń atmosfery zalicza się: chemiczną konwersję paliw, eksploatację surowców oraz ich transport, przemysł chemiczny, metalurgiczny oraz rafineryjny, cementownie, motoryzację, składowiska surowców i odpadków;
- zanieczyszczenia pierwotne są to zanieczyszczenia wyemitowane bezpośrednio do atmosfery z poszczególnych źródeł;

- zanieczyszczenia wtórne są to zanieczyszczenia będące produktami przemian fizycznych i reakcji chemicznych, zachodzących między składnikami atmosfery i jej zanieczyszczeniem (produkty tych reakcji są niekiedy bardziej szkodliwe od zanieczyszczeń pierwotnych).

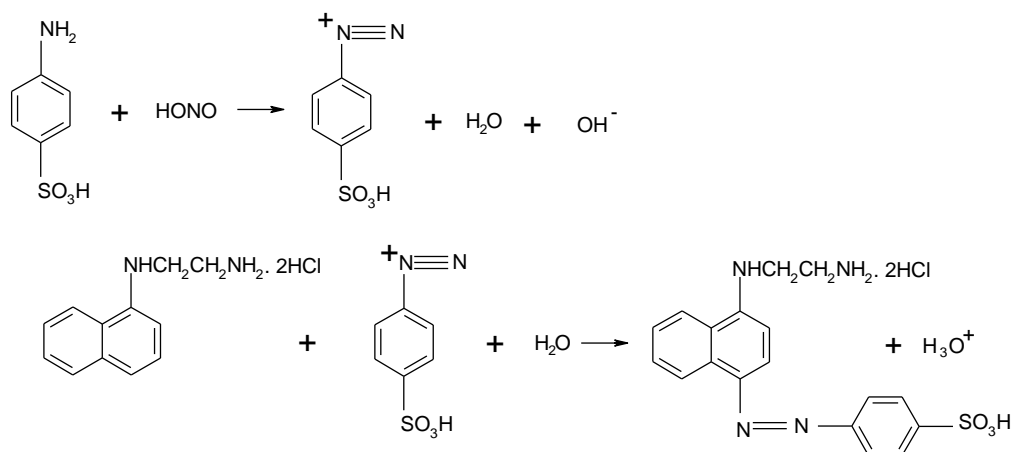
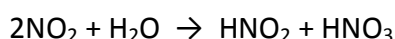
### 3. ODCZYNNIKI I MATERIAŁY POMOCNICZE

- **płyn pochłaniający**: do kolby miarowej o pojemności 200 cm<sup>3</sup> odważyć 0,2 g arsenianu(III) sodu, 2 g NaOH, 1,5 g kwasu sulfanilowego. Wszystkie składniki rozpuścić w wodzie destylowanej i uzupełnić do kreski;
- roztwór chlorowodorku *N*-(1-naftylo)etylenodiaminy [C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>·HCl]: odważyć 0,02 g chlorowodorku *N*-(1-naftylo)etylenodiaminy i 6 g dwuwodnego kwasu szczawowego, rozpuścić w wodzie destylowanej. Roztwór uzupełnić wodą destylowaną do objętości 100 cm<sup>3</sup>;
- **roztwór wzorcowy (podstawowy)** azotanu(III) sodu (NaNO<sub>2</sub>): w którym w 1 cm<sup>3</sup> znajduje się 0,1 mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>: 0,150 g azotanu(III) sodu rozpuścić w 1 dm<sup>3</sup> wody destylowanej,
- spektrofotometr,
- kuwety,
- aspirator,
- rotometr,
- płuczki,
- pipety,
- kolby miarowe,
- cylinder,
- zlewki,
- bagietki.

#### 4. WYKONANIE OZNACZENIA

Opracowano szereg metod oznaczania  $\text{NO}_2$  w powietrzu, polegających na oznaczaniu powstałych przy pobieraniu próbki azotanów(III) i azotanów(V) ( $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ ). Najszersze zastosowanie posiadają metody: Saltzman, Jacobs'a-Hochheisera i ich modyfikacje.

**Zmodyfikowana metoda Jacobs'a-Hochheisera** polega na przepuszczeniu próbki powietrza przez roztwór wodorotlenku sodowego (zawierającego arsenian(III) sodowy i kwas sulfanilowy), a następnie oznaczeniu w nim azotanów(III). W wyniku działania jonów azotanowych(III) na roztwór kwasu sulfanilowego tworzy się związek diazoniowy, który reaguje z roztworem chlorowodoru N-(1-naftylo)etylenodiaminy dając barwnik diazowy koloru różowego.



Pomiarów absorpcji barwnego roztworu dokonuje się przy długości fali  $\lambda = 550 \text{ nm}$ .

##### 4.1. PRZYGOTOWANIE SKALI WZORCÓW

Z roztworu wzorcowego podstawowego o stężeniu  $0,1 \text{ mg NO}_2^-/\text{cm}^3$  przygotować roztwór wzorcowy roboczy. W tym celu do kolby miarowej na  $100 \text{ cm}^3$  wprowadzić  $1 \text{ cm}^3$  roztworu podstawowego i dopełnić wodą destylowaną do kreski ( $1 \text{ cm}^3$  zawiera  $1 \mu\text{g NO}_2^-$ ). Następnie do 6 oznakowanych probówek o pojemności  $10 \text{ cm}^3$  odmierzyć następujące składniki: roztwór wzorcowy (roboczy)  $\text{NO}_2^-$ , płyn pochłaniający, wodę destylowaną i roztwór chlorowodoru N-(1-naftylo)etylenodiaminy według ilości zestawionych w tabelicy 1. Dokładnie wymieszać i po 5 minutach zmierzyć absorpcję poszczególnych roztworów wzorcowych wobec ślepej próby przy długości fali  $\lambda = 550 \text{ nm}$  w kuwetach o grubości warstwy  $1 \text{ cm}$ . Pomiar absorpcji powtórzyć trzy razy. Sporządzić krzywą wzorcową zależności absorpcji od masy  $\text{NO}_2^-$  w próbce ( $\mu\text{g}$ ).

Tablica 1. Skład roztworów wzorcowych NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Nr wzorca	Objętość (cm <sup>3</sup> )				Masa NO <sub>2</sub> (μg)
	roztworu wzorcowego roboczego	roztworu pochłaniającego	wody destylowanej	roztworu chlorowodoru N-(1-naftylo)etylenodiaminy	
1	0	5,0	1,0	2,0	0,0
2	0,1	4,9	1,0	2,0	0,1
3	0,2	4,8	1,0	2,0	0,2
4	0,4	4,6	1,0	2,0	0,4
5	0,6	4,4	1,0	2,0	0,6
6	0,8	4,2	1,0	2,0	0,8
7	1,0	4,0	1,0	2,0	1,0

#### 4.2. OZNACZANIE TLENKÓW AZOTU W PRÓBIE BADANEJ

Przez dwie płuczki połączone szeregowo, zawierające po 5 ml płynu pochłaniającego, przepuszczać powietrze z szybkością 10 dm<sup>3</sup>/h w ciągu 45 minut. Po pobraniu próbki przenieść zawartość płuczek do wyskalowanych probówek, przepłukać każdą płuczkę 1 cm<sup>3</sup> wody redestylowanej (popłuczyny przenieść do odpowiedniej probówki) i uzupełnić zawartość roztworem chlorowodoru N-(1-naftylo)etylenodiaminy do objętości 8 cm<sup>3</sup>, wymieszać i zmierzyć absorbancję wobec ślepej próby przy długości fali λ = 550 nm.

#### 5. OBLICZANIE WYNIKÓW

Stężenie ( $X$ ) ditlenku azotu w powietrzu atmosferycznym obliczyć według wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2)}{V_N} [\mu\text{g} / \text{m}^3]$$

gdzie:

$V_N$  - objętość pobranego powietrza w warunkach normalnych [m<sup>3</sup>],  
którą oblicza się ze wzoru:

$$V_N = \frac{V_t \cdot 273 \cdot p}{(273 + t) \cdot 1013} [\text{m}^3]$$

$m_1, m_2$  - masa ditlenku azotu odczytana z krzywej wzorcowej [μg],

$t$  - temperatura powietrza w miejscu pobrania próbki [°C],

$V_t$  - objętość powietrza przepuszczonego przez płuczkę w temperaturze  $t$  [m<sup>3</sup>],

$p$  - ciśnienie atmosferyczne [hPa].

Przy przeliczaniu wartości otrzymanych dla dwutlenku azotu (NO<sub>2</sub>) na wartość dla pięciotlenku azotu (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) zastosować współczynnik przeliczeniowy 1,17.

**Uzyskane wyniki zawartości tlenków azotu w badanym powietrzu porównać z dopuszczalnymi stężeniami zanieczyszczeń powietrza zawartymi w tablicy 2.**

Tablica 2. Poziomy dopuszczalnych stężeń wybranych substancji toksycznych powietrza

Substancja	Dopuszczalny poziom substancji (µg/m <sup>3</sup> ) w powietrzu uśredniony dla:	
	jednej godziny	roku kalendarzowego
Ditlenek azotu	200	40
Tlenki azotu	-	40
Ditlenek siarki	350	20
Tlenek węgla	30000	-
Pył zawieszony	280	40
Chrom	4,6	0,4
Cyna	50	3,8
Cynk	50	3,8
Kadm	0,52	0,01
Kobalt	5	0,4
Miedź	20	0,6
Molibden	35	0,1
Nikiel	0,23	0,025
Ołów	5	0,5
Rtęć	0,7	0,04

## 6. LITERATURA

1. O'Neill P.: Chemia środowiska, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997,
2. Praca zbiorowa pod redakcją Namieśnika J. i Jaskowskiego J.: Zarys ekotoksykologii, EKO-Pharma, Gdańsk 1995.
3. Ćwiczenia Laboratoryjne z Analizy Zanieczyszczeń Powietrza, UAM, Poznań 2008.
4. Sadło S., Jaźwa A., Duda M., Ochrona Środowiska z elementami ochrony przyrody, Ćwiczenia laboratoryjne. Zamiejscowy Wydział Biotechnologii, Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów 2009.