

Zasada oznaczania tlenku azotu(IV) w powietrzu:

Oznaczanie NO₂ w powietrzu atmosferycznym metodą spektrofotometryczną

Dwutlenek azotu powstaje we wszystkich procesach spalania, w wyniku utleniania wolnego azotu, zawartego w powietrzu.

Największe skażenie atmosfery tlenkiem azotu(IV) ma miejsce w okolicach o dużej koncentracji wszelkiego rodzaju palenisk (energetycznych, przemysłowych, domowych, a także silników spalinowych) a zwłaszcza w pobliżu dużych zakładów chemicznych przetwarzających azot (np.: produkcja nawozów azotowych, barwników). Dwutlenek azotu w powietrzu może reagować z wodą tworząc kwas azotowy, albo może być pobierany przez organizmy w stanie gazowym z powietrzem i wówczas powstają w tkankach takie związki jak kwas azotawy, azotyny i azotany – wszystkie o właściwościach toksycznych.

Opad kwasu azotowego(V) powoduje u organizmów stosunkowo nieznaczne oparzenia lecz bardzo wyraźnie i trwale zakwasza glebę, która z czasem staje się martwa.

Emitowany do atmosfery NO₂ 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 N₂O₅: średniodobowe – 200 µg/m³ i jednorazowe dwudziestominutowe – 600 µg/m³.

Mikrogram - pochodna jednostka masy w układzie SI, symbol µg, równa jednej milionowej grama (0,000001g)

Poziomy substancji w powietrzu dla zanieczyszczeń gazowych ustala się w warunkach: temperatura 293 K, ciśnienie 101,3 kPa.

Opracowano szereg metod oznaczania NO₂ w powietrzu, polegających na oznaczaniu powstałych przy pobieraniu próbki azotanów i azotanów (2NO₂ + H₂O → HNO₂ + HNO₃). Najszersze zastosowanie posiadają metody: Saltzmana, Jacobs'a-Hochheisera i ich modyfikacje.

Zasada metody

Zmodyfikowana metoda Jacobs'a-Hochheisera polega na przepuszczeniu próbki powietrza przez roztwór wodorotlenku sodowego (zawierającego arsenin sodowy i kwas sulfanilowy) a następnie oznaczeniu w nim azotanów(III).

W wyniku działania jonów azotanowych na roztwór kwasu sulfanilowego tworzy się związek dwuazoniowy, który reaguje z roztworem chlorowodoru N-1-naftyloetylenodiaminy dając barwnik dwuazowy.

Intensywność powstałego azobarwnika jest proporcjonalna do stężenia dwutlenku azotu w próbce.

Odczynniki

1. Płyn pochłaniający:

2 g NaOH, 0,2 g arseninu sodowego i 1,5 g kwasu sulfanilowego rozpuścić w wodzie redestylowanej i uzupełnić do objętości 200 ml.

2. Roztwór chlorowodoru N-1-naftyloetylenodiaminy:

0,02 g chlorowodoru N-1-naftyloetylenodiaminy i 6 g kwasu szczawiowego rozpuścić w wodzie redestylowanej i uzupełnić tą wodą do objętości 100 ml.

3. Wzorcowy roztwór azotanów(III):

0,15 g NaNO₂ cz.d.a. rozpuścić w wodzie redestylowanej w kolbie miarowej o pojemności 1 dm³.

1 ml tego roztworu dopełnić w kolbie miarowej o pojemności 100 ml płynem pochłaniającym do kreski. 1 ml tego roztworu odpowiada 1 µg NO₂ (0,001 mg NO₂/cm³ – roztwór wzorcowy 2)

1. Wykonanie krzywej kalibracji:

- sporządzić skalę wzorców dodając do probówek roztwór wzorcowy (2) i roztwór Saltzmana – pochłaniający w następujących proporcjach:
- następnie do wszystkich wzorców dodać po 3 ml roztworu chlorowodoru N-1-naftyloetylenodiaminy, zamieszać i po upływie około 5 minut zmierzyć wartość absorpcji poszczególnych roztworów wzorcowych wobec ślepej próby tj. próbki nr 1, przy długości fali $\lambda = 550 \text{ nm}$.

Nr wzorca	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ilość rozt. wzorcowego (2) cm^3	0.0	0.2	0.3	0.4	0.6	0,8	1,0	1,3	1,6	2,0
ilość roztworu Saltzmana cm^3	5,0	4,7	4,7	4,6	4,4	4,2	4,0	3,7	3,4	3,0
ilość mg NO_2 zawartych w 5cm^3 wzorca	0,0000	0,0002	0,0003	0,0004	0,0006	0,0008	0,0010	0,0013	0,0016	0,0020

- sporządzić wykres krzywej wzorcowej jako zależność zawartości NO_2 we wzorcach od ekstynkcji.

2. Pobór próby:

- sprawdzić zestaw do pochłaniania;
- płuczkę napęlić 5cm^3 roztworu pochłaniającego Saltzmana i połączyć ją z aspiratorem;
- włączyć aspirator, pobrać powietrze z odpowiednią prędkością
- zanotować czas poboru próby.

3. Analiza:

- do próbki badanej dodać 3 ml roztworu chlorowodoru N-1-naftyloetylenodiaminy, zamieszać
- po upływie około 5 minut zmierzyć wartość absorpcji pobieranej próby;
- z krzywej wzorcowej odczytać zawartość NO_2 w badanej próbce;
- obliczyć ilość powietrza przepuszczonego przez płuczkę;
- obliczyć stężenie NO_2 w badanym powietrzu i określić je w : mg/m^3

Przez dwie płuczki połączone szeregowo, zawierające po 5 ml płynu pochłaniającego, przepuszczać powietrze z szybkością $10 \text{ dm}^3/\text{h}$ w ciągu 30 minut. Po pobraniu próbki uzupełnić zawartość płuczek wodą redestylowaną do objętości wyjściowej.

Opracowanie wyników

Stężenie tlenku azotu(IV) w powietrzu atmosferycznym obliczyć z wzoru:

$$X = \frac{m.\text{tlenku.azotu.}(odczyt.z.krzywej.wzorcowej)}{V_N(m^3.pobranego.powietrza)} [\text{mg} / \text{m}^3]$$

V_N - objętość pobranego powietrza przeliczona na warunki normalne (tj. temp. powietrza 0°C i przy ciśnieniu atmosferycznym wynoszącym 1013 hPa) wg wzoru :

$$V_N = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P}{(273 + t_{\text{pomiaru}}) \cdot 1013}$$

gdzie: P – ciśnienie barometryczne, jeżeli odczytane w [mmHg] - to wstawiamy zamiast P : **p-1,333**
 t_{pomiaru} [$^\circ\text{C}$] – temperatura powietrza w miejscu pobrania próbki,
 V_t [m^3] – objętość powietrza w temperaturze (t) pobrane do oznaczenia.