

## ***Záchyt a stanovení oxidů dusíku v ovzduší***

Sloučeniny dusíku v ovzduší se vyskytují jako oxidy, kyselina dusičná a amoniak. Oxidy dusíku  $\text{NO}_x$  jsou v atmosféře převážně ve formě oxidu dusného, dusnatého, dusitého a dusičitého. Oxid dusný není považován za škodlivinu. Pokud hovoříme o oxidech dusíku jako o škodlivinách, jsou tím míněny  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$ .

Působení bakterií v anaerobních podmínkách je hlavním zdrojem oxidu dusnatého -  $\text{NO}$ . Roční globální emise se odhadují na  $4,5 \cdot 10^{10} \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1}$ , průměrné koncentrace pozadí se pohybují pod 10 ppb (V/V). Oxidace  $\text{NO}$  na  $\text{NO}_2$ , tvorba nitrátů a pravděpodobně i další mechanismy limitují střední dobu existence jak  $\text{NO}$ , tak i  $\text{NO}_2$  v atmosféře na tři až čtyři dny. Produkce oxidů dusíku závislá na činnosti člověka, je poměrně malá, asi  $5 \cdot 10^{10} \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1}$  vyjádřená jako  $\text{NO}_2$ . Toto množství je však soustředěno do hustě obydlených oblastí. Automobilové motory přispívají k těmto emisím asi 40 %, elektrárny 21 % a průmyslové teplárny asi 20 %. Primárním produktem spalování je oxid dusnatý, vznikající reakcí vzdušného dusíku a kyslíku při teplotách  $>1000^\circ\text{C}$ .  $\text{NO}$  dále reaguje s kyslíkem a tvoří reaktivnější  $\text{NO}_2$ . Oxidy dusíku zvyšují oxidační potenciál atmosféry a působí nepříznivě na vnitřní orgány. Předpokládá se, že  $\text{NO}_x$  se v krvi váže na červené krevní barvivo a zhoršují přenos kyslíku z plic do tkáně. Některé náznaky ukazují, že oxidy dusíku mají určitou roli při vzniku nádorových onemocnění. Ve vyšších koncentracích působí  $\text{NO}_x$  dráždivě na dýchací cesty.

Všechny studie charakterizují oxid dusičitý jako podstatně škodlivější polutant než oxid dusnatý. Při vyšších koncentracích reaguje oxid dusičitý s nenasycenými mastnými kyselinami adicí na dvojnou vazbu a produkuje kyseliny obsahující  $-\text{NO}_2$  skupinu. Při nízkých koncentracích (řádově ppm  $\text{NO}_2$ ) iniciace začíná převážně abstrakcí allylického vodíku. Přitom vzniká molekula  $\text{HNO}_2$ , která může působit na organické aminy za vzniku nitrosaminů.

V ovzduší může docházet jak k oxidaci  $\text{NO}$ , tak k redukci  $\text{NO}_2$ . Většina  $\text{NO}_x$  však nakonec přejde na nejstabilnější formu, kterou je kyselina dusičná. Reakcí kyseliny  $\text{HNO}_3$  s prachovými alkalickými částicemi, jako jsou  $\text{CaO}$  a  $\text{MgO}$ , případně s  $\text{NH}_3$ , vznikají tuhé částice, které jednak sedimentují, jednak jsou z atmosféry vymývány srážkami. Množství dusíku, které se nyní dostává do půdy, už není zanedbatelné v porovnání s množstvím dodávaným v hnojivech. Ionty  $\text{NO}_3^-$  příznivě ovlivňují růst rostlin, ale při vyšších koncentracích dochází k úhynu ryb a k nežádoucímu rozmnožení některých druhů vodních rostlin. Imisní limity obou oxidů v ovzduší se přepočítávají na oxid dusičitý.

Ke stanovení  $\text{NO}_x$  jsou používány zejména metody:

- a) chemiluminiscenční
- b) fotometrická
- c) coulometrická

### **Fotometrická metoda stanovení**

Fotometrická metoda je založena na absorpci  $\text{NO}_2$  v roztoku s následnou diazotační a kopulační reakcí, přičemž absorpce může probíhat jak v kyselém, tak i v alkalickém roztoku. Absorpce v kyselém prostředí se v současné době již nepoužívá. K alkalické absorpci  $\text{NO}_2$  se používá roztok 0,1 M NaOH s přídavkem 0,05% 2-methoxyfenolu (guajakolu) k potlačení disproportionace  $\text{NO}_2$ . Jako absorpční kapalina se používá též triethanolamin. Dokonalost absorpce závisí na rychlosti průtoku vzduchu absorberem. Např. pro absorber o objemu 100 ml se 40 ml absorpčního roztoku, se doporučuje průtok vzduchu  $0,35 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ . K exponovanému absorpčnímu roztoku se přidá naftylethylendiamin a potom kyselina sulfanilová nebo její amid v kyselině fosforečné. Červené zbarvení se měří fotometricky při 540 nm. Pokud má být stanoven i oxid dusnatý, je třeba vzduch před absorpcí oxidovat v trubičce naplněné oxidem chromovým na křemelině.

**Úkol:** Stanovte obsah oxidů dusíku v ovzduší

**Chemikálie:** 75 mg dusitanu sodného  $\text{NaNO}_2$   
0,1 mol/l hydroxid sodný NaOH  
2-methoxyfenol  
0,5 g amid kyseliny sulfanilové  
0,025 g N-(1-naftyl)-ethylendiamindihydrochlorid  
2,5 ml kyselina fosforečná  $\text{H}_3\text{PO}_4$

**Pomůcky:** odměrná baňka 100 ml (2ks), 50 ml (2ks), 25 ml (6 ks)  
pipeta dělená 5 ml (1 ks), dělená 2 ml (1 ks)  
odměrný válec 100 ml  
váženka + špachtle  
pipetovací balonek  
membránové čerpadlo

absorber  
spektrofotometr a kyvety (1 cm)  
váhy (přesnost 1 mg)

## **Postup:**

*Příprava roztoků:*

*Základní roztok NaNO<sub>2</sub>:*

75,0 mg se rozpustí ve 100 ml destilované vody; 0,72 molu NaNO<sub>2</sub> = 1 mol NO<sub>2</sub>; 1 ml tohoto roztoku odpovídá 0,5 mg NO<sub>2</sub>.

*Standardní roztok NaNO<sub>2</sub> :*

1 ml základního roztoku NaNO<sub>2</sub> se zředí v odměrné baňce redestilovanou vodou do 100 ml. 1 ml roztoku odpovídá 5 µg NO<sub>2</sub>.

*Vybarvovací roztok:*

do 25 ml odměrné baňky se nalije 15 ml destilované vody, napipetuje 2,5 ml konc. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, přidá 0,5 g amidu kyseliny sulfanilové, 0,025 g N-(1-naftyl)ethylendiamin dihydrochloridu a doplní destilovanou vodou po rysku.

*Odběr vzduchu :*

Zkoumaný vzorek vzduchu se přesává přes absorbér naplněný 20 ml absorpčního roztoku (0,1 M NaOH s přidavkem 0,05 % 2-methoxyfenolu). Odebírá se 20 litrů vzduchu při průtoku 0,5 l.min<sup>-1</sup>.

*Kalibrační křivka:*

Do 25 ml odměrných baněk se odměří 0,25; 0,50; 1,0; 1,5; 2,5 ml standardního roztoku NaNO<sub>2</sub>, tj. 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 µg NO<sub>2</sub> v 1 ml. Do každé baňky se přidá 2 ml vybarvovacího roztoku, promíchá se, doplní se destilovanou vodou po rysku a opět se promíchá. Po 20 minutách se změří absorbance při 540 nm.

*Postup stanovení :*

Z absorbéru se odebere absorpční roztok do 25 ml odměrné baňky, přidá se 2 ml vybarvovacího roztoku, promíchá se, doplní destilovanou vodou po rysku a opět se promíchá. Po 20 minutách se na spektrofotometru změří absorbance při 540 nm. Z kalibrační křivky se

zjistí obsah NO<sub>2</sub> v 1 ml absorbentu. Získaný výsledek se přepočte na objem prosávaného vzduchu.

*Zbytky chemikálií vyléváme do zvláštního barelu.*

### **Vyhodnocení:**

Na základě kalibrační křivky vypočtete obsah NO<sub>2</sub> v 1 ml absorbentu, pak získaný výsledek přepočítejte na 20 l prosátého vzduchu přes absorbér a následně na 1 m<sup>3</sup> vzduchu. Obsah NO<sub>2</sub> v 1 m<sup>3</sup> vzduchu pak porovnejte s tabulkovými imisními limity obsahu NO<sub>2</sub> v 1 m<sup>3</sup> vzduchu.