

T8OOV 01 STANOVENÍ KRÁTKODOBÝCH KONCENTRACÍ OXIDŮ DUSÍKU VE VOLNÉM OVZDUŠÍ (IMISE)

Úvod

Mezi nejčastěji se vyskytující oxidy dusíku patří: oxid dusnatý (NO, bezbarvý plyn bez zápachu) a oxid dusičitý (NO₂, červenohnědý plyn štiplavého zápachu). Dále do této skupiny patří oxid dusitý (N₂O₃), tetraoxid dusíku (N₂O₄) a oxid dusičitý (N₂O₅). Emise oxidů dusíku jsou dnes velmi závažným problémem hlavně díky tomu, že jsou spojeny se spalováním i ušlechtilých paliv (plyn, nafta) a biomasy a mají navíc v dnešní době rostoucí charakter. Primárním zdrojem (vytvářejícím až 55% antropogenních NO_x) jsou i přes využívání katalyzátoru motorová vozidla. Při spalování ušlechtilých paliv v motorových vozidlech je dosahováno vysoké teploty hoření, a proto zde dochází k oxidaci vzdušného dusíku (N₂) na takzvané vysokoteplotní oxidy dusíku (převážně NO a NO₂).

Oxid dusičitý (NO₂) společně s těkavými organickými látkami (VOC) přispívá k tvorbě přízemního ozonu a vzniku tzv. fotochemického smogu. Vysoké koncentrace přízemního ozonu poškozují lidské zdraví a rovněž živé rostliny včetně mnohých zemědělských plodin.

V České republice platí pro koncentrace oxidu dusíku NO_x (s výjimkou oxidu dusného) následující limity v ovzduší pracovišť: PEL – 10 mg.m⁻³, NPK - P – 20 mg.m⁻³.

Imisní limit (nejvýše přípustná úroveň znečištění) podle zákona č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší, pro ochranu zdraví je stanovený jako součet oxidu dusnatého a oxidu dusičitého vyjádřený v jednotkách hmotnostní koncentrace NO₂:

IH_h 200 µg.m⁻³ (doba průměrování 1 hodina, přípustná četnost překročení za 1 rok 18x)

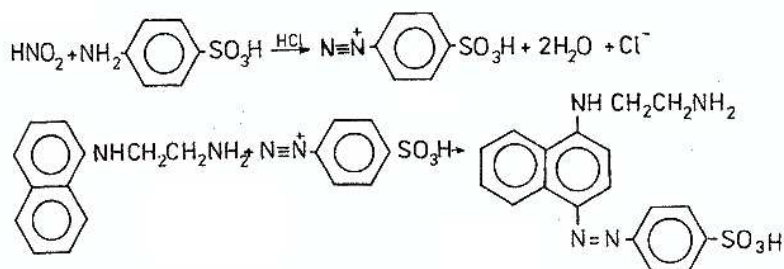
IH_r 40 µg.m⁻³ (doba průměrování kalendářní rok, přípustná četnost překročení za 1 rok 0)

Imisní limit pro ochranu ekosystémů a vegetace 30 µg.m⁻³ (doba průměrování kalendářní rok)

Instrumentální metody stanovení imisí oxidů dusíku využívají většinou chemiluminiscenční (CHML) stanovení NO₂ na stanicích automatizovaného imisního monitoringu (AIM) Českého hydrometeorologického ústavu. Na manuálních stanicích se imisní koncentrace NO_x stanovují metodou GUAJA – guajakolová spektrometrie.

Princip:

Po oxidaci NO se oxid dusičitý absorbuje v kyselém prostředí s kyselinou sulfanilovou za vzniku diaz soli, která dává s N-(1-naftyl)-etyléndiaminem fialové zbarvení. Intenzita tohoto zbarvení je úměrná množství NO₂ ve vzorku vzduchu.



EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pomůcky:

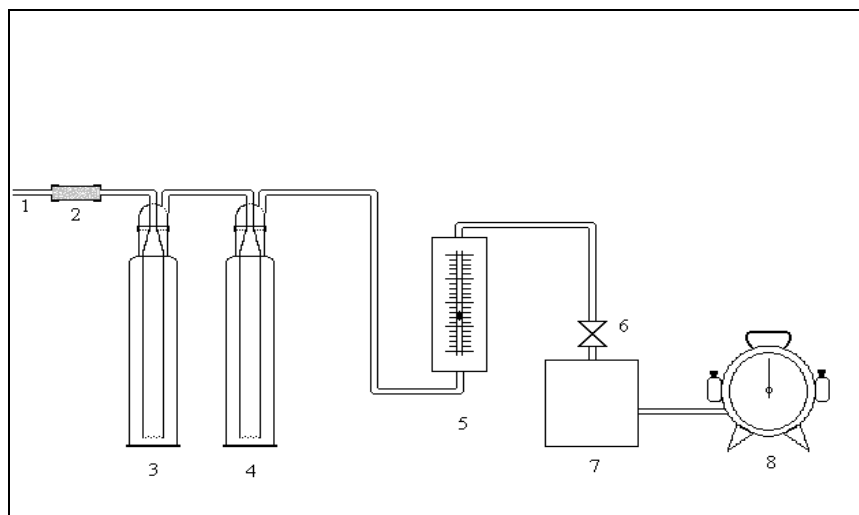
odběrová aparatura: odběrová sonda, sonda s katalyzátorem, prachový filtr
fritové absorbéry 6 ks, čerpadlo, průtokoměr, plynoměr, ventil nebo tlačky, hadice,
vata, teploměr, tlakoměr, stopky
analytické váhy
odměrná baňka 1000 ml 1 ks
odměrná baňka 250 ml 1 ks
odměrná baňka 200 ml 2 ks
odměrná baňka 100 ml 1 ks,
odměrné baňky 25 ml 6 ks
kyvety 1 cm,
Pipeta dělená 1 ml
Pipeta nedělená 5ml, 10 ml
Odměrný válec 10 ml
Spektrofotometr Unicam

Použité chemikálie a přístroje

- 1) roztok kyseliny sulfanilové 5 g kys. sulfanilové p.a. se rozpustí v 800 ml destilované vody, roztok se okyselí 140 ml ledové kyseliny octové a objem se doplní destilovanou vodou do 1000 ml. Roztok je ve tmě a v chladnu stálý 2 týdny.
- 2) 0,1 % vodný roztok N-(1-naftyl)etylendiamindihydrochlorid (NED). Roztok je ve tmě a chladnu stálý 2 týdny (připravit pouze 100 ml roztoku)
- 3) Absorpční roztok 4 ml roztoku 0,1 % NED se doplní do 200 ml roztokem kyseliny sulfanilové. Činidlo musí být vždy čerstvé a bezbarvé.
- 4) Základní roztok dusitanu sodného (1 mg NO₂/1 ml). 0,3749 g NaNO₂ p.a. se rozpustí ve 250 ml destilované vody. Roztok je ve tmě a chladnu stálý 2 týdny.
- 5) Standardní roztok dusitanu sodného (5 µg/ml) se připraví naředěním zásobního roztoku 200x destilovanou vodou na výslednou koncentraci 5 µg/ml.
- 6) Tuhé oxidační činidlo dle Harkampa, smíchá se směs 4 váhových dílů MnO₂ a 1 díl KHSO₄. Granule se plní do trubic oboustranně uzavřených chomáčky skleněné vaty s vnitřním průměrem asi 10 mm a délkou 100 - 150 mm. Kapacita náplně je až 5000 m³ vzduchu. Oxidační činidlo odstraňuje též rušivý vliv SO₂, částečně ozonu a sirovodíku. Průchodem přes patronu s oxidačním činidlem se NO oxiduje na NO₂.

Příprava kalibrační křivky:

Standardní roztok dusitanu sodného (5 µg/ml) se ředí absorpčním roztokem (3) do 25 ml odměrných baněk: 0; 0,25; 0,5; 1,0 ml standardního roztoku se napipetuje do odměrné baňky a doplní absorpčním roztokem (0; 0,05; 0,1; 0,2, µg NO₂/ ml). Intenzita zbarvení se měří po 30 minutách na spektrofotometru v 1 cm kyvetách při vlnové délce 560 nm.



Obr. 1 Odběrová aparatura

- 1 sonda, 2 sonda s oxidačním činidlem, 3,4 fritové absorbéry, 5 rotametr, 6 regulátor průtoku (ventil nebo tlačka), 7 čerpadlo, 8 plynoměr

Postup stanovení imisní koncentrace oxidů dusíku

(jako součet objemových poměrů oxidu dusnatého a oxidu dusičitého vyjádřený v jednotkách hmotnostní koncentrace NO_2) :

Odběr vzorků vzduchu:

1. Sestavte odběrovou aparaturu podle obr. 1 s použitím sondy s oxidačním činidlem, použijte 3 fritové absorbéry (dva slouží pro odběr a třetí jako pojistný).
2. Odběrovou sondu umístěte do okna, tak aby bylo zabezpečeno, že se bude odebírat vzorek venkovního ovzduší.
3. Dva fritové absorbéry naplňte 5ml destilované vody, třetí ponechte jako pojistný.
4. Spusťte čerpadlo a pomocí jehlového ventilu nebo tlačky nastavte průtok vzduchu odběrovou aparaturou na $200\text{-}350 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$
5. Po nastavení průtoku, zastavte čerpadlo, vyměňte absorbéry s destilovanou vodou za absorbéry naplněné 5ml absorpčního roztoku. Spusťte čerpadlo, zkontrolujte těsnost aparatury, nastavený průtok a provádějte odběr imisí vzduchu z venkovního ovzduší. Odběr se má provádět ve výšce dýchací zóny cca 1,2-1,5 m a nejméně 1 m od budovy. Odeberte nejméně 50 l vzduchu.
6. Po ukončení odběru změřte intenzitu zabarvení v obou absorbérech samostatně na spektrofotometru při vlnové délce 560 nm. Koncentrace NO_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) se určí z kalibrační křivky.
7. V průběhu měření zaznamenejte teplotu a atmosférický tlak.

Postup stanovení imisní koncentrace NO_2 (provádí se se podle pokynů vedoucí laboratorních cvičení):

Odběr vzorků vzduchu proved'te stejným způsobem, ale z odběrové aparatury odeberte sondu s obsahem katalyzátoru. S ohledem na to, že koncentrace oxidu dusnatého a oxidu dusičitého

se v průběhu dne výrazně mění a koncentrace oxidu dusnatého bývá vyšší než oxidu dusičitého, bude odběr trvat déle. Provádějte odběr tak dlouho až bude znát ztelné zbarvení absorpčního roztoku.

Výpočet:

$$c_x = \frac{(c_1 \cdot a_1) + (c_2 \cdot a_2)}{V_N}$$

kde

c_x	- koncentrace NO ₂ v analyzovaném vzduchu	[μg.m ⁻³]
c_1, c_2	- koncentrace NO ₂ v 1. a 2. absorbéru	[μg.ml ⁻¹]
a_1, a_2	- objem absorpčního roztoku v 1. a 2. absorbéru	[ml]
V_N	- objem odebraného vzduchu při teplotě 0 °C a tlaku 101 325 Pa	[m ⁻³]

$$V_N = V \cdot \frac{273,15 \cdot p}{(273,15 + t) \cdot p_N}$$

kde

V_N	- objem odebraného vzduchu při teplotě 0 °C a tlaku 101 325 Pa	[l]
V	- objem odebraného vzduchu za daných podmínek	[l]
p	- tlak vzduchu při odběru	[Pa]
p_N	- normální atmosférický tlak 101 325 Pa	[Pa]
t	- teplota vzduchu v době odběru	[°C]

Zadání:

- 1 Dle návodu naměřte a sestrojte kalibrační křivku pro stanovení oxidu dusičitého
- 2 Proveďte odběr vzorků vzduchu pro stanovení koncentrace oxidů dusíku dle instrukce vyučujícího.
- 3 Z naměřených hodnot vypočítejte koncentraci oxidů dusíku jako součet objemových poměrů oxidu dusnatého a oxidu dusičitého vyjádřený v jednotkách hmotnostní koncentrace oxidu dusičitého NO₂ v ovzduší a porovnejte s aktuálními hodnotami uvedenými v ISKO (Informační systém kvality ovzduší), které najdete: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/index/actual_hour_data_CZ.html

Použité zdroje:

M. Popl, J. Frährnich: Analytická chemie životního prostředí, VŠCHT Praha 1999

ČSN EN 14211 kvalita ovzduší - Normovaná metoda stanovení oxidu dusičitého a oxidu dusnatého na principu chemiluminiscence

ČSN 83 5511 Ochrana ovzduší. Odběr vzorku při měření imisí. Všeobecné požadavk