



2004-2006 m. Bendrojo programavimo dokumento 2 prioriteto „Žmogiškųjų išteklių plėtra“ 4 priemonė „Mokymosi visą gyvenimą sąlygų plėtra“

Projekto sutarties numeris: **ESF/2004/2.4.0-K01-160/SUT-261**

Projekto pavadinimas: **Inovatyvūs mokymosi metodai ir naujausios technologijos gamtos mokslų bakalaurų rengimui**

APL 211. APLINKA IR VYSTYMASIS

Laboratorinis darbas

NO₂ KONCENTRACIJOS ORE NUSTATYMAS

PASYVAUS KAUPIMO METODU

Azoto junginių perteklius aplinkoje yra viena svarbiausių pasaulinių ekologinių problemų, sąlygojančių neigiamus lokalinio, regioninio ir globalinio masto procesus (rūgščios iškritos, stratosferos ozono sluoksnio nykimas).

Azoto oksidas (NO) ir azoto dioksidas (NO₂) (toliau jie vadinami azoto oksidais (NO_x)) į atmosferą patenka iš gamtinių ir antropogeninių šaltinių. Pagrindiniai gamtiniai azoto oksidų šaltiniai tai jų susidarymas mikrobiologinių procesų (16 % visos NO_x emisijos) ir žaibavimo metu (11 % visos NO_x emisijos). Nedidelė dalis azoto oksidų į atmosferą patenka iš stratosferos. Svarbiausi antropogeniniai azoto oksidų šaltiniai – organinio kuro naudojimas energetikos, pramonės ir transporto sektoriuose (50 % visos NO_x emisijos) ir biomasės deginimas (18 % visos NO_x emisijos). Tačiau Šiaurės pusrutulyje antropogeninių šaltinių emisija sudaro daugiau kaip 80 % visos NO_x emisijos. Transporto sektorius yra pagrindinis antropogeninis NO_x šaltinis (daugiau kaip pusė visų NO_x išmetimų), pramonės ir energetikos sektoriai išmeta apie ketvirtadalį NO_x emisijos.

Į aplinką azotas pagrinde patenka azoto oksido (NO) pavidalu, kuris gana greitai oksiduoja į azoto dioksidą:





Kadangi vidutinis dujinių NO_x gyvavimo laikas troposferoje yra nedidelis (nuo 1 iki 4 parų), todėl jų poveikis labiau pasireiškia vietiniu ir regioniniu mastu, o ne globaliu. Oro užterštumas azoto dioksidu priklauso nuo meteorologinių sąlygų, vietovės reljefo ir taršos šaltinių išsidėstymo. Pagrindiniai meteorologiniai veiksniai lemiantys teršalų sklaidą yra atmosferos stabilumas, vėjo greitis ir turbulencija. Kai atmosfera stabili sunkiau vykstantis vertikalus maišymasis sudaro nepalankias sąlygas teršalų sklaidai. Teršalų sklaidos sąlygos pagerėja esant stipriam vėjui ir intensyviai turbulencijai. Nemažos įtakos teršalų sklaidai turi ir emisijos šaltinio tipas. Stacionarūs taršos šaltiniai teršalus išmeta į aukštesnius atmosferos sluoksnius, kur palankesnės sąlygos jiems sklaidytis. Tuo tarpu mobilių taršos šaltinių teršalai išmetami į pažeminį atmosferos sluoksnį, kur jų sklaida žymiai mažesnė.

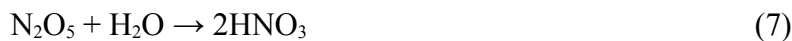
Atmosferoje azoto oksidai veikiant saulės radiacijai, drėgmei ir kitoms atmosferoje esančioms priemaišoms transformuojasi. Azoto oksidų oksidacija vyksta dujinėje ir skystoje fazėse, tačiau oksidacija skystoje fazėje yra palyginti lėta ir nereikšminga. Dujinėje fazėje NO_x gali būti oksiduoti OH ir nitrato radikalais. Azoto oksidų oksidacija OH radikalais yra pagrindinis azoto rūgšties formavimo būdas troposferoje:



Nitrato radikalas susidaro azoto oksidui ir azoto dioksidui reaguojant su ozonu:



Tamsoje nitrato radikalas reaguoja su azoto dioksidu ir susidaro azoto pentoksidas, kuris vėliau reaguodamas su vandeniu sudaro azoto rūgštį. Tačiau ši reakcija yra lėta ir gali vykti tik esant debesims ar rūkui:



Susidariusi azoto rūgštis gali tiesiogiai nusėsti ant žemės paviršiaus, ištirpti debesų ar lietaus lašeliuose arba reaguodama su amoniaku, jūros druskų ar kalcio karbonato aerozolinėmis dalelėmis sudaryti tirpius aerzolinius nitratus.

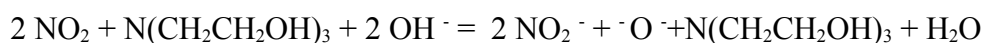
Azoto oksidai iš atmosferos gali pasišalinti ir organinių azoto junginių (pvz., peroksiacetilnitrato (PAN) pavidalu.

Azoto dioksidas yra toksiškas gyviems organizmams, be to jis prisideda prie antrinio oro teršimo. Azoto oksidai sąlygoja pažemio ozono koncentracijos didėjimą, kai kurių organinių junginių (pvz., formaldehido) ir fotocheminio smogo susidarymą,

Vidutinė metinė NO₂ koncentracija įairiuose pasdaulio miestuose svyruoja nuo 20 iki 90 μg/m³ (DLK_{vid} – 40), o maksimali alandos koncentracija – nuo 75 iki 1015 μg/m³. Lietuvos miestuose vidutinė azoto dioksido koncentracija svyruoja nuo 25 iki 37 μg/m³. Tačiau pasitaiko atvejų, kai DLK yra viršijama.

Azoto junginių koncentracijos nustatymas

Azoto dioksidas absorbuojamas dėka chemisorbcijos (absorbcijos metu vyksta cheminė reakcija). Tam naudojamas specialios konstrukcijos įtaisas vadinama pasyviu kaupikliu (angl. *passive sampler*). Jo dugne įdėtas vandeniniu trietanolamino (TEA) tirpalu impregnuotas apskritos formos Whatman 1Cr filtras. Nuo vėjo ir dulkių filtras apsaugotas pertvara iš polipropilėnės pluoštinės medžiagos. Reakcijos tarp azoto dioksido ir trietanolamino produktas - trietanolamino azoto oksidas:



Šarminė terpė saugo nitrito joną nuo oksidacijos į nitratą. Priklausomai nuo NO₂ koncentracijos aplinkoje filtras sukaupia didesnį ar mažesnį nitrito kiekį. Filto ekspozicijos trukmę galima keisti nuo 24h iki 1 mėnesio. Pasyvūs kaupikliai sukonstruoti taip, kad juose esančių impregnuotų filtrų neveikia saulės šviesa ir krituliai.

Aptikimo riba 0,5 μg/m³ NO₂.

Prietaisai ir indai Fotoelektrokolorimetras
 Laboratorinės stiklinės
 Automatinės 100 μl pipetės

Cheminiai reagentai Trietanolaminas
 Salzmano reagentas
 Etaloninis NaNO₂ 1μg/ml koncentracijos tirpalas.

Darbo eiga

Apskaičiuojamas tyrimams reikalingų pasyvių kaupiklių skaičius. Siekiant gauti tikslesnius duomenis ir užtikrinti jų kokybę visuose tyrimų taškuose eksponuojama po du tos pačios rūšies kaupiklius. Siekiant įvertinti transportavimo ir saugojimo metu galimą kaupiklio užterštumą, vienas papildomas neeksponuotas kaupiklis laboratorijoje analizuojamas kartu su eksponuotais kaupikliais.

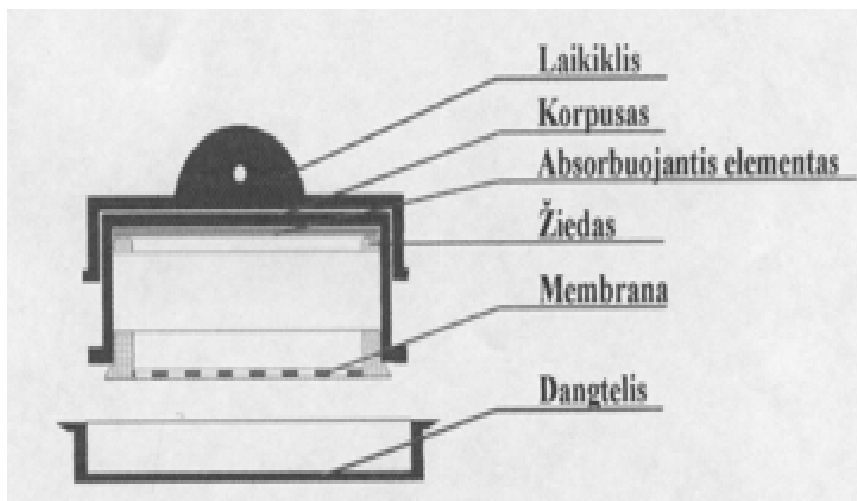
Pasiruošiami pasyvūs kaupikliai: 100 μl trietanolamino impregnuojami filtrai, jie išdžiovinami ir patalpinami į kaupiklį. Kaupikliai uždaromi.

Atvykus į vietą, kurioje planuojame nustatyti oro užterštumą azoto dioksidu, pirmiausia pasyvus kaupiklis pririšamas prie kabliuko (gali būti pagamintas iš izoliuotos aliuminio ar varinės vielos), nuimamas dangtelis (dangtelius reikia saugoti iki ekspozicijos pabaigos) ir pasyvus

kaupiklis kabinamas ant medžio šakos 1,5-2 m aukštyje. Pakabinus kaupiklį užsirašomas tikslus laikas.

1 paveiksle pateikta pasyvaus kaupiklio schema.

Kaupiklio ekspozicijos trukmė – 3-7 dienos. Nuėmus kaupiklį, užsirašomas tikslus laikas. Po ekspozicijos pasyvūs kaupikliai uždengiami dangteliu, sudedami į polietileninį maišelį ir atvežami į laboratoriją. Iki ekstrakcijos jie laikomi šaldytuve.

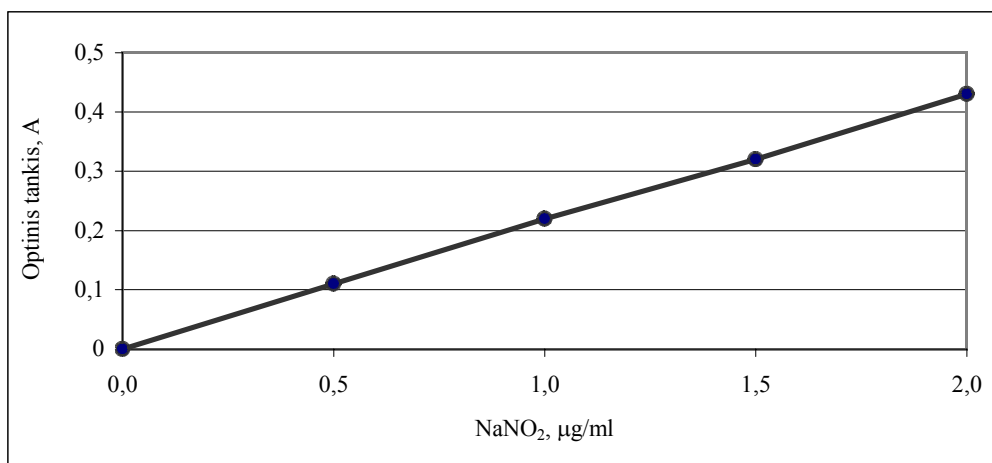


1 pav. Pasyvaus kaupiklio schema

Po ekspozicijos pasyvūs kaupikliai uždengiami dangteliu, atvežami į laboratoriją, iki ekstrakcijos laikomi šaltai. Filtrai 10 min. ekstrahuojami 2 ml distiliuoto vandens. Tada įpilame 2 ml Saltzmano reagento ir laukiame 15 minučių.

Išsiaiškinama kaip veikia fotoelektrokolorimetras. Prietaisas paruošiamas darbas. Fotoelektrokolorimetru nustatoma nitritų jonų koncentracija. Optinis tankis matuojamas 10 mm storio kiuvetės kai bangos ilgis 540 nm. Lyginamuoju tirpalu naudojamas distiliuotas vanduo (nustatoma nulinė padėtis prietaiso optinio tankio skalėje).

NO_2^- masė nustatoma pagal gradavimo kreivę (2 pav.), kuriai sudaryti naudojamas etaloninis NaNO_2 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ koncentracijos tirpalas. Gradavimo kreivei sudaryti paruošiami etaloniniai darbiniai 0,0; 0,5; 1,0; 1,5 ir 2,0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ NaNO_2 tirpalai.



2 pav. NaNO₂ gradavimo kreivė

Matuoti pradama nuo tirpalo, kuriame mažiausia NaNO₂ koncentracija. Kiekvieną kartą prieš matuojant etaloninio tirpalo absorbciją, įdėjus kiuvetę su distiliuotu vandeniu, nustatoma nulinė padėtis prietaiso optinio tankio skalėje. Iš gautų duomenų brėžiama gradavimo kreivė.

Azoto dioksido koncentracija ore apskaičiuojama pagal formulę:

$$X = \frac{1,44 \times 10^5 m}{P \times t} \quad (8)$$

kai: X - NO₂ koncentracija µg/m³, kai 1,013 x 10⁵ Pa, esant 20°C;

m – NO₂⁻ masė nustatyta po filtro ekstrakcijos, µg ;

P – empirinis koeficientas, priklausomas nuo temperatūros;

t – ekspozicijos trukmė min.

Naudojant vatmano 1 Chr popierių, koeficiento P reikšmė apskaičiuojama pagal formulę:

$$P = 2,65 + 0,036 \times T; \quad (9)$$

čia T – vidutinė tyrimo laikotarpio oro temperatūra.

Duomenų tvarkymas

Gauti rezultatai surašomi į lentelę. Rezultatai turi būti apdoroti statistiškai: paskaičiuotos standartinės paklaidos, palyginti atskirose vietose nustatytų NO₂ koncentracijų vidurkiai ir t.t. Atliekama duomenų analizė palyginant su aplinkos oro užterštumo normomis, pateikiami rezultatai ir išvados apie pasirinktų tyrimų vietų užterštumą.

Klausimai savarankiškam darbui

Pagrindiniai azoto oksidų (NO_x) atmosferoje šaltiniai.

Pagrindiniai teršalų sklaidą nulemiantys veiksniai.

Azoto oksidų virsmai atmosferoje ir pasišalinimas.

Literatūra

1. Juknys, R. Aplinkotyra: bendrasis vadovėlis / Kaunas: VDU leidykla, 2005. – 334 p.

2. Kilikevičius G., Žukauskaitė I. 1999. Azoto dioksido pasiskirstymas Kauno mieste ir jį sąlygojantys veiksniai. Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba, Nr.1(18). p. 11-17.

3. Krochmal D., Kalina A. 1997. A method of nitrogen dioxide and sulphur dioxide determination in ambient air by use of passive samplers and ion chromatography. Atmospheric environment, Vol. 31. p. 3473-3479.

4. Laurinavičienė, D. 2005. Oro taršos azoto dioksidu sklaida ir ryšys su miokardo infarkto rizika Kauno mieste. Daktaro disertacija // p. 107.

5. Seinfeld, J.H.: 1986, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, John Wiley & Sons, New York, 738 pp.