

# **Ćwiczenia Laboratoryjne z Analizy Zanieczyszczeń Powietrza**



Zakład Chemii Analitycznej  
Wydział Chemii  
Uniwersytet im. A. Mickiewicza

## **Spis ćwiczeń**

Ćwiczenie 1 - Oznaczanie metali ciężkich (Pb, Cd) w wodzie deszczowej

Ćwiczenie 2/3 - Oznaczanie zawartości Pb w pyłe zawieszonym w powietrzu atmosferycznym

Ćwiczenie 4 - Oznaczanie NO<sub>2</sub> w powietrzu atmosferycznym metodą spektrofotometryczną

Ćwiczenie 5/6 - Identyfikacja i oznaczanie wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w pyłach zawieszonych w powietrzu

Ćwiczenie 7 - Oznaczanie SO<sub>2</sub> w powietrzu atmosferycznym

Ćwiczenie 8 - Oznaczanie par rtęci w powietrzu laboratoryjnym

Ćwiczenie 9 - Oznaczanie chlorowodoru w powietrzu atmosferycznym

Ćwiczenie 10 - Analiza chlorowęglowodorów alifatycznych w powietrzu

Ćwiczenie 11 - Oznaczanie ozonu w powietrzu

Ćwiczenie 12 - Oznaczanie lekkich węglowodorów w powietrzu atmosferycznym

## Ćwiczenie 1

### Oznaczanie metali ciężkich (Pb, Cd) w wodzie deszczowej

Celem ćwiczenia jest oznaczenie zawartości ołowiu (kadmu) w wodzie deszczowej. Oznaczenie przeprowadza się metodą anodowej ‘stripping’ voltametrii na wiszącej kroplowej elektrodzie rtęciowej. Metoda polega na wstępnym osadzeniu metali ciężkich na kroplowej elektrodzie rtęciowej przy odpowiednio wysokim ujemnym potencjale i następnie zarejestrowaniu woltamogramów w kierunku anodowym metodą różnicowej polarografii pulsowej (DPP).

Analizę przeprowadza się metodą wielokrotnego dodatku wzorca. Po uprzednim przygotowaniu próbki wody deszczowej wykonuje się dla niej woltamogram w zakresie potencjałów odpowiednich dla interesującego na pierwiastka. Następnie dodaje się określoną ilość wzorca (oznaczanego pierwiastka) i wykonuje woltamogram. Z krzywej dodatków wzorca wyznacza się stężenie oznaczanego pierwiastka w próbce.

---

#### *Odczynniki*

Kwas azotowy (V) – ultraczysty

Wzorce Pb i Cd – ultraczyste do oznaczania śladów

Woda – specjalnie oczyszczana (Milipore-Mili Q)

---

#### *Aparatura*

Polarograf PA-4 (Laboratori Prístroje Praha)

SMDE-1 – statyczna kroplowa elektroda rtęciowa

Układ trójelektrodowy: HMDE

Ag/AgCl

Pt

---

### ***Pobieranie i przygotowanie próbki***

Wszystkie pojemniki (polietylenowe) do zbierania i przechowywania wody deszczowej oczyszcza się poprzez napełnienie ich i pozostawienie na okres około tygodnia rozcieńczonym (1+1) HCl, przemycie dokładne wodą redestylowaną, następnie napełnienie rozcieńczonym HNO<sub>3</sub> (1+1) i przed użyciem dokładne mycie specjalnie czystą wodą.

Wodę deszczową zbiera się w większych zbiornikach (2-3 litry). Zbiorniki opróżnia się we frakcjach 20-50 ml, aby zapobiec dodatkowemu zanieczyszczeniu pyłem. Próbki przenosi się do pojemników przeznaczonych do ich magazynowanie.

Po pomiarze pH próbki filtruje się (przez filtr Sartoriusa) i przesącza zakwasza do pH 1,5 (HNO<sub>3</sub>), po czym bezpośrednio oznacza się Pb i Cd.

---

### ***Procedura oznaczania***

Próbkę 10ml (uprzednio zakwaszoną) umieszcza się w naczynku polarograficznym. Usuwa się tlen, przepuszczając przez roztwór gaz obojętny przez 10 minut. Następnie osadza się (mieszając roztwór) przy potencjale (-0,75 V) wzgl. Ag/AgCl pierwiastki Pb i Cd (przez okres 2 minut). Po czasie osadzania, wyłączeniu mieszania i czasie spoczynkowym 30 sekund przeprowadza się rejestrację woltamogramu metodą DPP lub LSV z następującymi parametrami: (w kierunku anodowym)

DPP	LSV
$E_{pocz.} = -0,9 \text{ V}$	$E_{pocz.} = -0,9 \text{ V}$
$E_{końc.} = 0,0 \text{ V}$	$E_{końc.} = 0,0 \text{ V}$
szybkość zmiany pot. $N = 5 \text{ mV/s}$	szybkość zmiany pot. $N = 100 \text{ mV/s}$
amplituda 50 mV	
czas impulsu 0,2s	

Po dodaniu wzorca – usuwa się tlen przez 3 minuty i wykonuje się proces osadzania i rejestracji jak poprzedni.

Wyznacza się zależność wysokości pików od stężenia dodawanego wzorca i odczytuje stężenie pierwiastka analizowanego w próbce.

---

### **Wykonanie analizy**

Próbkę wody deszczowej (50 ml) przesączyć i zakwasić do pH = 1,5 znaną objętością (około 2 ml) 1M HNO<sub>3</sub>.

Pobrać 10 ml tak przygotowanego roztworu analizy i umieścić w naczynku polarograficznym. Przez roztwór przepuszczać argon (lub azot) przez okres 10 minut w celu usunięcia tlenu.

Gromadzić ołów na elektrodzie kroplowej przykładając do niej potencjał (-0,75 V) i mieszając roztwór mieszadłkiem 2 minuty.

Zarejestrować voltamogram procesu utleniania zredukowanego na kroplowej elektrodzie ołowiu polaryzując elektrodę w kierunku od potencjału -0,75 V do 0,0 V metodą różnicowej polarografii pulsowej lub LSV.

Dodać do roztworu 10 µl roztworu wzorcowego Pb o stężeniu 10<sup>-6</sup> M.

Usunąć z układu tlen – jak poprzednio przepuszczając argon przez 3 minuty.

Przeprowadzić gromadzenie w czasie jak dla analizy (2 minuty).

Zarejestrować voltamogram. Proces dodatku wzorca powtórzyć jeszcze 2 razy.

---

### **Opracowanie wyników**

Wykreślić krzywą zależności wysokości otrzymanych pików od stężenia dodanego wzorca. Z wykresu odczytać stężenie ołowiu w analizie (c<sub>Pb</sub>).

Zawartość ołowiu w 1000 ml wody obliczyć z wzoru:

$$x[g/l] = \frac{V_a}{V_d} \cdot c_{Pb} \cdot 207$$

Gdzie: V<sub>a</sub> – objętość całkowita roztworu analizy

V<sub>d</sub> – objętość wody deszczowej użytej do przygotowania roztworu analizy

c<sub>Pb</sub> – stężenie ołowiu oznaczone w roztworze analizy

## Ćwiczenie 2/3

### Oznaczanie zawartości Pb w pyłe zawieszonym w powietrzu atmosferycznym

Głównym źródłem ołowiu w powietrzu atmosferycznym w miastach są produkty spalania benzyny etylizowanej w silnikach samochodowych. Benzyna etylizowana zawiera czteroetyłek ołowiu, dodawany w celu poprawy procesu spalania w silniku. Podczas spalania czteroetyłek ołowiu ulega różnym przemianom chemicznym, w wyniku których powstają różne stałe i lotne związki ołowiu wydane do atmosfery.

Celem ćwiczenia jest oznaczenie zawartości ołowiu w pyłe zawieszonym w powietrzu atmosferycznym.

Ćwiczenie składa się z dwóch etapów:

- pobranie i przygotowanie próby do analizy,
- oznaczenie ołowiu w próbce.

---

#### *Odczynniki*

Kwas azotowy (V) – stężony wolny od ołowiu

Kwas azotowy (V) – 0,1M

Roztwór wzorcowy Pb  $10^{-3}$ M w  $10^{-1}$ M HNO<sub>3</sub>

Woda – podwójnie destylowana w aparaturze kwarcowej

---

#### *Aparatura*

Polarograf PA-4 (Laboratori Pstroje Praha)

SMDE-1 – statyczna kroplowa elektroda rtęciowa

Układ trójelektrodowy: HMDE

Ag/AgCl

Pt

Aparat do pobierania pyłu typu AS 50 ze sterownikiem czasowym

Filtry z włókniny szklanej typu GF/F produkcji Whatman

Kolbki kwarcowe – 50 ml

Łaźnia wodna

Łaźnia piaskowa

Kolbki kwarcowe – 50 ml

### ***Pobranie i przygotowanie próby o analizie***

---

#### ***Pobranie próbki pyłu***

W głowicy urządzenia do poboru pyłu typu AS 50 umieszcza się sącdek z włókniny szklanej typu GF/F firmy Whatman. Aparat AS 50 włączany jest automatycznie na okres 3 godzin dziennie przez 7 dni. Powietrze powinno być przeciągane przez sącdek z szybkością 50 l/min.

Studenci umieszczają nowy sącdek w głowicy aparatu AS 50, a do mineralizacji biorą sącdek pobrany w poprzednim tygodniu.

---

#### ***Mineralizacja próbki***

Podczas opisanego toku przygotowania prób do analize należy zwrócić uwagę na czystość wykonywanych czynności. Wszelkie operacje należy wykonywać po uprzednim dokładnym wymyciu rąk. Dotyczy to przede wszystkim czynności pocięcia filtrów szklanych, podczas której filtr dotykany będzie ręką.

Należy pamiętać, że w laboratorium obok związków używanych jako odczynniki znajduje się wiele elementów wykonywanych z ołowiu (np. niektóre zlewy, rury al.) lub metali, w których ołów może być składnikiem lub zanieczyszczeniem.

Istnieje zatem realne niebezpieczeństwo przypadkowego wprowadzenia ołowiu do analize wraz z brudem znajdującym się na rękach.

Ołów jest pierwiastkiem dość rozpowszechnionym w przyrodzie i może stanowić zanieczyszczenie zarówno szkła – materiału, z którego wykonano filtr – jak również kwasów, które będą stosowane do mineralizacji pobranej próbki pyłów.

Zachodzi zatem konieczność określenia poziomu zanieczyszczeń ołowiem wprowadzonym w toku analizy. W tym celu należy równolegle mineralizować dwie próby: filtr szklany z zatrzymanym pyłem oraz jako ślepą próbę filtr bez pyłu.

Filtr szklany z zatrzymanym pyłem, pociąć na małe kawałki i umieścić w kolbie kwarcowej o pojemności 50 ml. Następnie dodać 5 ml stężonego kwasu azotowego, ogrzewać przez 1 godzinę na łaźni wodnej i odparować do sucha na łaźni piaskowej.

Z kolei do kolbki z suchą zawartością dodać 20 ml 0,1M kwasu azotowego i ogrzewać na łaźni wodnej przez 30 minut. Otrzymany roztwór, po ochłodzeniu jest gotowy do analizy.

Postępując analogicznie przygotować ślepą próbę, ekstrahując metale z czystego filtra szklanego.

### ***Oznaczenie ołowiu w próbce metodą woltametrii inwersyjnej***

Oznaczanie ołowiu przeprowadza się metodą anodowej woltametrii inwersyjnej, rejestracją DPP (różnicowej polarografii pulsowej) lub LSV stosując wielokrotny dodatek wzorca.

Metoda anodowej woltametrii inwersyjnej obejmuje realizację następujących etapów:

1. odtlenienie analizowanego roztworu, ponieważ tlen obecny w roztworze może powodować zakłócenia pomiaru woltametrycznego z powodu swojej aktywności polarograficznej,
2. gromadzenie analizowanego pierwiastka (redukcja) na wiszącej kropłowej elektrodzie rtęciowej
3. właściwy pomiar z rejestracją woltamogramu.

---

### ***Procedura oznaczania***

Próbkę 10ml umieszcza się w naczynku polarograficznym. Usuwa się tlen, przepuszczając przez roztwór gaz obojętny przez 10 minut. Następnie osadza się (mieszając roztwór) przy



potencjale (-0,75 V) wzgl. Ag/AgCl pierwiastki Pb i Cd (przez okres 30 sekund). Po czasie osadzania, wyłączeniu mieszania i czasie spoczynkowym 30 sekund przeprowadza się rejestrację woltamogramu metodą DPP lub LSV z następującymi parametrami: (w kierunku anodowym)

DPP	LSV
$E_{\text{pocz.}} = -0,9 \text{ V}$	$E_{\text{pocz.}} = -0,9 \text{ V}$
$E_{\text{końc.}} = 0,0 \text{ V}$	$E_{\text{końc.}} = 0,0 \text{ V}$
szybkość zmiany pot. $N = 5 \text{ mV/s}$	szybkość zmiany pot. $N = 100 \text{ mV/s}$
amplituda 50 mV	
czas impulsu 0,2s	
Dodać do roztworu 10 $\mu\text{l}$ roztworu wzorcowego $\text{Pb}^{2+}$ o stężeniu $10^{-3} \text{ M}$ .	
Usunąć z układu tlen – jak poprzednio przepuszczając argon przez 3 minuty.	
Przeprowadzić gromadzenie w czasie jak dla analizy (30 sekund).	
Zarejestrować woltamogram. Proces dodatku wzorca powtórzyć jeszcze 2 razy.	
Dokładnie taką samą procedurę wykonać dla ślepej próby.	

---

### ***Opracowanie wyników***

Wykreślić krzywą zależności wysokości otrzymanych pików od stężenia dodanego wzorca. Z wykresu odczytać stężenie ołowiu w analizie i ślepej próbie ( $C_{\text{Pb}}$ ). Po odjęciu stężenia ołowiu w ślepej próbie od stężenia ołowiu w próbie badanej wyznaczyć zawartość oznaczanego metalu w  $1\text{m}^3$  powietrza.

## Ćwiczenie 4

### Oznaczanie NO<sub>2</sub> w powietrzu atmosferycznym metodą spektrofotometryczną

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

Największe skażenie atmosfery dwutlenkiem azotu 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 (al. 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 powoduje u organizmów stosunkowo nieznaczne oparzenia lecz bardzo wyraźnie i trwale zakwasza glebę, która z czasem staje się martwa.

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>.

Opracowano szereg metod oznaczania NO<sub>2</sub> w powietrzu, polegających na oznaczaniu powstałych przy pobieraniu próbki azotynów i azotanów ( $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ ). 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 azotynów.

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 koloru barwnika 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 szczawowego rozpuścić w wodzie redestylowanej i uzupełnić tą wodą do objętości 100 ml.

#### 3. Wzorcowy roztwór azotynów:

0,15 g NaNO<sub>2</sub> cz.d.a. rozpuścić w wodzie redestylowanej w kolbie miarowej o pojemności 1 dm<sup>3</sup>.

1 ml tego roztworu dopełnić w kolbie miarowej o pojemności 100 ml płynem pochłaniającym do kreski. 1 ml tego roztworu odpowiada 1 µg NO<sub>2</sub>.

---

### ***Aparatura***

Aspirator do pomiarów gazowych zanieczyszczeń powietrza al. aspirator AG-1/220 V.

Płuczki do pobierania zanieczyszczeń gazowych o pojemności 10 ml.

Spektrofotometr.

---

### ***Pobieranie próbek***

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 uzupełnić zawartość płuczek wodą redestylowaną do objętości wyjściowej.

---

### **Wykonanie oznaczenia**

Przygotowanie roztworów wzorcowych.

Do sześciu probówek dodać: 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 i 0,8 ml wzorcowego roztworu azotynów, co odpowiada: 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 i 0,8  $\mu\text{g NO}_2^-$  i dopełnić do objętości 5 ml płynem pochłaniającym.

Następnie do wszystkich wzorców dodać po 3 ml roztworu chlorowodoru N-1-naftyloetylenodiaminy, zamieszać i po upływie 5 minut zmierzyć wartość absorpcji poszczególnych roztworów wzorcowych wobec ślepej próby przy długości fali  $\lambda = 550 \text{ nm}$ .

Wykreślić krzywą kalibracyjną zależności wartości absorpcji od stężenia  $\text{NO}_2$  w poszczególnych wzorcach.

---

### **Opracowanie wyników**

Stężenie dwutlenku azotu w powietrzu atmosferycznym obliczyć z wzoru:

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

gdzie:  $m_{(1,2)}$  [mg] – ilość jonów azotanowych odczytana z krzywej wzorcowej,

$V_N$  [ $\text{m}^3$ ] – objętość pobranego powietrza w warunkach normalnych, którą oblicza się z wzoru:

$$V_N = \frac{V_t \cdot 273 \cdot p \cdot 1,333}{(273 + t) \cdot 1013} [\text{m}^3]$$

gdzie:  $p$  [mm Hg] – ciśnienie barometryczne,

$t$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] – temperatura powietrza w miejscu pobrania próbki,

$V_t$  [ $\text{m}^3$ ] – objętość powietrza w temperaturze ( $t$ ) pobrane do oznaczenia.

Przy przeliczaniu wartości otrzymanych dla dwutlenku azotu ( $\text{NO}_2$ ) na wartość dla pięciotlenku azotu ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) zastosować współczynnik przeliczeniowy 1,17.

## Ćwiczenie 5/6

### **Identyfikacja i oznaczanie wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w pyłach zawieszonych w powietrzu**

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH – polycyclic aromatic hydrocarbon) zaliczane są do substancji kancero- i mutagennych. Udowodniono, że niektóre PAH mogą tworzyć aktywne kompleksy ze specyficznymi fragmentami DNA, co prowadzi do zakłóceń funkcji genetycznych DNA. Benzo(a)piren (BaP) jest często traktowany jako wzorzec kancerogennych PAH, stąd jego zawartość w próbkach środowiskowych oznacza się najczęściej. Przyjmuje się, że dopuszczalny poziom zanieczyszczenia benzo(a)piren w powietrzu wynosi  $5 \text{ ng/m}^3$ , a sumaryczna zawartość PAH w powietrzu nie powinna przekraczać  $200 \text{ ng/m}^3$ . Spośród około 150 różnych węglowodorów policyklicznych zidentyfikowanych w próbkach środowiskowych, zaleca się oznaczanie stosunkowo niewielkiej ich liczby al. w USA Agencja Ochrony Środowiska ustaliła listę 16-tu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Są to: acenaften, acenaftylen, antracen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(ghi) perylen, benzo(k)fluoranten, chryzen, dibenzo(ah)antracen, fluoranten, fluoren, indeno(1, 2, 3-cd)piren, naftalen I piren.

Mimo, że benzo(a)piren jest niewątpliwie kancerogeny brak jest polskiej normy na oznaczanie go w powietrzu atmosferycznym.

Oznaczanie takie zwykle polega na zebraniu pyłu zawieszonego, ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym (cykloheksan, benzen, benzen-metanol), wyodrębnieniu frakcji PAH metodą chromatografii kolumnowej i chromatograficznej analizie frakcji. Metodyki oznaczania PAH w powietrzu zwykle zakładają, że węglowodory te występują wyłącznie w formie aerozoli, chociaż można się także spodziewać ich znacznych ilości w fazie gazowej. Jest to więc czynnik powodujący zaniżenie wyników zawartości PAH w atmosferze.

Policykliczne węglowodory aromatyczne występują w powietrzu bądź też są zaadsorbowane na pyłach zawieszonych. Ich obecność w atmosferze jest powodowana procesami spalania węgla, koksu, drewna, produktów przerobu ropy naftowej oraz emisję gazów odlotowych z silników spalinowych, głównie wysokoprężnych. Obecne w atmosferze węglowodory biorą udział w skomplikowanych reakcjach głównie utleniania, fotoutleniania i

jonizacji, ich czas życia zależy od szeregu czynników takich jak: wilgotność, nasłonecznienie, zawartości O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> i tlenków azotu, a także od rozmiaru cząsteczek pyłów, na których są PAH. Stwierdzono, że węglowodory zaadsorbowane na pyłe o rozmiarach < 1 μm mają czasy życia od 100-1000 godzin, podczas gdy na pyłach o średnicy 1-10 μm czas życia skraca się do 10-100 godzin. Wynika z tego jasno, że pyły mogą przemieszczać się na znaczne odległości, co jeszcze bardziej utrudnia lokalizację źródeł emisji i kontrolę zawartości PAH w powietrzu. Poziom zawartości poszczególnych węglowodorów aromatycznych w pyłach zawieszonych jest ściśle związany z porami roku; zimą w niskich temperaturach można zidentyfikować w pyłach także lekkie, dwu- i trójpierścieniowe węglowodory, wyższe temperatury powietrza latem powodują, że w pyłach wykrywa się głównie węglowodory z pięcioma i więcej pierścieniami.

Celem ćwiczenia jest identyfikacja i oznaczanie policyklicznych węglowodorów aromatycznych za pomocą chromatografii gazowej lub cieczowej w pyłe zebrany metodą filtracji powietrza. Identyfikacji PAH dokonujemy na podstawie wartości czasów retencji, zaś do ilościowego oznaczenia wykorzystujemy metodę dodatku wzorca.

Ćwiczenie składa się z dwóch etapów:

- pobranie i przygotowanie próby do analizy,
- oznaczenie ołowiu w próbce.

---

### ***Odczynniki***

Filtr GF/F

Tlenek glinu

Benzen, acetonitryl

Wzorce PAH: B(a)P, fenantren, fluoranten, perylen,

Azot.

---

### ***Aparatura***

Waga analityczna,

Aspirator wydajność 50l/min,

Płuczka ultradźwiękowa, łaźnia wodna,  
Chromatograf gazowy z detektorem FID,

### ***Pobór próbki i przygotowanie do analizy***

---

#### ***Pobieranie próbek powietrza***

Zamontować filtr GF/F w sondzie aspiratora.

Włączyć aspirator i ustawić czas jego pracy według tygodniowego planu umieszczonego w tabeli:

Tygodniowy program pracy Aspiratora PP-1A

Dzień tygodnia	Godzina włączenia	Godzina wyłączenia	Numer kroku	Wprowadzony kod	Wprowadzony kod
Środa	3.00	11.00	1	1030	1110
Czwartek	5.00	13.00	2	2050	2130
Piątek	7.00	15.00	3	3070	3150
Sobota	9.00	17.00	4	4090	4170
Niedziela	9.00	17.00	5	5090	5170
Poniedziałek	14.00	22.00	6	6140	6220
Wtorek	5.00	13.00	7	7050	7130

Sondę ustawić w ten sposób, aby filtr znajdował się w pozycji pionowej. Po zebraniu pyłu wyłączyć aspirator, wymontować sondę.

---

## Wykonanie oznaczenia

Ekstrakcja metodą wibracji:

- filtr z zebrany pyłem umieścić w zlewce, dodać 5ml benzenu i poddać wibracji na łaźni ultradźwiękowej w ciągu 30 minut. Ekstrakt zdekantować, a pozostałość jeszcze dwukrotnie wytrząsnąć 2ml benzenu (po 5 minut).

Wstępne oczyszczanie ekstraktu:

- ekstrakty zdekantować, połączyć i przesączyć przez kilkumilimetrową warstwę  $Al_2O_3$  (kolumna o średnicy około 10mm) do kolbki na 10 ml z bocznym odprowadzeniem.

Zatężanie ekstraktu:

- odważyć 0,1g  $Al_2O_3$ , dodać do ekstraktu i odparować rozpuszczalnik w strumieniu gazu  $N_2$  do sucha. Odparowanie prowadzić pod włączonym wyciągiem.

Rozdział PAH na kolumnie chromatograficznej:

- odważyć 1,0g  $Al_2O_3$  i umieścić w kolumnie (kolumna o średnicy około 5 mm),
- umieścić tlenek glinu z zaadsorbowanymi PAH na szczycie kolumny chromatograficznej zawierającej  $Al_2O_3$ ,
- nanieść na kolumnę 5 ml benzenu,
- zebrać około 2,5ml eluatu (frakcja PAH i siarkowych PAH – „frakcja główna”),

Przygotowanie roztworu próbki i wzorców do analizy:

- odparować frakcję główną do sucha w strumieniu azotu, suchą pozostałość rozpuścić w 500  $\mu$ l acetonitrylu (lub benzenu) na łaźni ultradźwiękowej. Po rozpuszczeniu przenieść po 250  $\mu$ l roztworu do dwóch fiolek z polipropylenu; do jednej z nich dodać odpowiednie ilości wzorca: 1  $\mu$ l B(a)P, 2  $\mu$ l fenantrenu, 2  $\mu$ l fluorantenu, 3  $\mu$ l  $\square$ ucja $\square$ nu. Stężenie roztworów bazowanych dodawanych wzorców wynosi 20  $\mu$ g/ml. Fiolkę z próbką oznaczamy symbolem A, natomiast próbkę z wzorcami  $A_{wz}$ .



## *Analiza chromatograficzna metodą GC*

Oznaczenie chromatograficzne wykonać na kolumnie kapilarnej CP SIL o długości 30m. Analizę prowadzimy z programem temperatury.

Warunki pomiaru:

Temperatura kolumny – 80°C

Gaz nośny – hel, około 3,5 ml/min

Detektor – płomieniowo – jonizacyjny (FID).

Wykonać analizy chromatograficzne:

- stosowanych rozpuszczalników,
- roztworów wzorcowych (w celu pomiaru ich czasów retencji),
- przygotowanych roztworów (fiolka A i A<sub>wz</sub>), wprowadzając na kolumnę 1 µl roztworu.

---

### *Opracowanie wyników*

Porównując czasy retencji substancji wzorcowych dokonać identyfikacji składników próbki.

Metodą dodatku wzorca oznaczyć w badanej próbce kilka zidentyfikowanych policyklicznych węglowodorów aromatycznych. Zawartość PAH obliczyć z wzoru:

$$C_x = \left( \frac{A_x \cdot C_{wz}}{A_{x+wz} - A_x} \cdot V \right) / V_{pow} \quad [\text{ng/m}^3]$$

gdzie: A<sub>x</sub> – powierzchnia pików oznaczanego węglowodoru w badanej próbce,

A<sub>x+wz</sub> – powierzchnia pików oznaczanego węglowodoru z dodatkiem znanej ilości oznaczanego węglowodoru,

C<sub>wz</sub> – masa dodanego węglowodoru [µg/ml],

V – współczynnik wynikający z ilości próbki pobranej do analizy, dla danej procedury wynosi 2,

V<sub>pow</sub> – ilość pobranego powietrza [m<sup>3</sup>].

## *Analiza chromatograficzna metodą HPLC*

Analizę Chromatograficzna PAH prowadzimy w obecności asystenta

---

### *Czynności wstępne*

Sporządzić po 200ml fazy ruchomej acetonitryl/woda w stosunkach:

- 55/45% objętości,

- 85/15% objętości,

90/10% objętości.

Odtlenić eluenty za pomocą helu z butli.

Sprawdzić w obecności asystenta, czy wszystkie elementy aparatu są włączone (detektor, pompa, i interface). Sprawdzić prawidłowość ustawienia zaworów i przepływu (1,5 ml/min).

PAH analizujemy przy użyciu metody „PAHgradient55-85-90C”.

- przepływ 1,5 ml/min,

- czas trwania analizy 45 minut,

-chromatograf monitorowany przy 350nm,

-  ucja gradientowa

Czas	A 90% acetonitrylu	B 55% acetonitrylu	C 85% acetonitrylu
0 min	0 %	100 %	0 %
4 min	0 %	100 %	0 %
10 min	0 %	0 %	100 %
26 min	100 %	0 %	0 %
40 min	100 %	0 %	0 %
45 min	0 %	100 %	0 %

Dozować na kolumnę roztwór przygotowanej próbki (fiolka A) a następnie roztwór zawierający wzorce PAH (fiolka A<sub>wz</sub>).

---

## *Opracowanie wyników*

Porównując widma absorpcji dla otrzymanych pików z biblioteką danych dokonać identyfikacji składników próbki.

Metodą dodatku wzorca oznaczyć w badanej próbce kilka zidentyfikowanych policyklicznych węglowodorów aromatycznych. Zawartość PAH obliczyć z wzoru:

$$C_x = \left( \frac{A_x \cdot C_{wz}}{A_{x+wz} - A_x} \cdot V \right) / V_{pow} \quad [\text{ng/m}^3]$$

gdzie:  $A_x$  – powierzchnia pików oznaczanego węglowodoru w badanej próbce,

$A_{x+wz}$  – powierzchnia pików oznaczanego węglowodoru z dodatkiem znanej ilości oznaczanego węglowodoru,

$C_{wz}$  – masa dodanego węglowodoru [ $\mu\text{g/ml}$ ],

$V$  – współczynnik wynikający z ilości próbki pobranej do analizy, dla danej procedury wynosi 2,

$V_{pow}$  – ilość pobranego powietrza [ $\text{m}^3$ ].

## Ćwiczenie 7

### Oznaczanie SO<sub>2</sub> w powietrzu atmosferycznym

Dwutlenek siarki – bezwodnik kwasu siarkowego jest najbardziej rozpowszechnionym zanieczyszczeniem gazowym, występującym w powietrzu atmosferycznym. Głównym jego źródłem są paleniska przemysłowe, spalające paliwo stałe, zwłaszcza węgiel kamienny (zawierający siarkę) oraz przemysł hutniczy, w szczególności metali nieżelaznych.

Dwutlenek siarki jest gazem drażniącym, działającym na górne drogi oddechowe, a przy dużych dawkach może spowodować śmierć.

Prawodawstwo polskie przewiduje, że średniodobowa zawartość dwutlenku siarki w powietrzu atmosferycznym na terenach specjalnie chronionych nie może przekraczać 0,075 mg/m<sup>3</sup>, a stężenie jednorazowe trzydziestominutowe – 0,25 mg/m<sup>3</sup>.

Metody oznaczania dwutlenku siarki w powietrzu atmosferycznym można podzielić na aspiracyjne i kontaktowe. W metodach aspiracyjnych jako płyny pochłaniające dla SO<sub>2</sub> mogą być stosowane: roztwór jodu, roztwór H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, roztwory zasad, roztwory zasad z dodatkiem gliceryny oraz roztwory czterochlorortęcianu sodowego, który z dwutlenkiem siarki tworzy trwałe, nie ulegający rozkładowi nawet pod wpływem silnych substancji utleniających, siarczynortęcian sodowy. Zaabsorbowany SO<sub>2</sub> oznaczany jest następnie miareczkowo, kolorymetrycznie, nefelometrycznie lub turbidymetrycznie.

W metodach kontaktowych jako adsorbenty SO<sub>2</sub> stosowane są: dwutlenek ołowiu lub węgiel potasu. Zaadsorbowany na powierzchni adsorbentu dwutlenek siarki oznaczany jest następnie wagowo lub kolorymetrycznie.

---

#### ***Metoda aspiracyjna***

##### *Zasada działania*

Dwutlenek siarki tworzy z czterochlorortęcianem sodowym siarczynortęcian sodowy, który pod działaniem mieszaniny chlorowodoru pararozaniliny w kwasie solnym oraz formaldehydu daje zabarwienie czerwono-fioletowe w maksimum absorpcji przy  $\lambda=580$  nm. Intensywność powstałego zabarwienia jest proporcjonalna do zawartości SO<sub>2</sub> w próbce. Zabarwienie jest trwałe przez 3 godziny.

### *Czynniki przeszkadzające*

Do czynników przeszkadzających należy dwutlenek azotu, siarczki i siarkowodór oraz sole niektórych metali ciężkich, szczególnie żelaza. Dwutlenek azotu w stężeniach powyżej 20% stężeń SO<sub>2</sub> w powietrzu przeszkadza w oznaczaniu, obniżając wynik około 10 i więcej procent. Wpływ tlenków azotu można wyeliminować przez dodanie do badanego roztworu 3%-wego roztworu kwasu amidosulfonowego.

Siarczki i siarkowodór można usunąć za pomocą filtrów w postaci rurek wypełnionych kulkami szklanymi, pokrytymi warstwą sublimatu lub przez sączenie bądź odwirowanie jonu siarczkowego, strąconego podczas przepuszczania powietrza przez płuczkę zawierającą czterochlorortęcian sodowy.

W celu wyeliminowania wpływu niektórych metali badane powietrze przepuszcza się przez suchy filtr (np. z bibuły) dla zatrzymania zanieczyszczeń pyłowych.

W przypadku występowania w powietrzu atmosferycznym żelaza obok SO<sub>2</sub>, w celu związania żelaza, należy dodać do roztworu związek chelatujący np. EDTA, który nie przeszkadza w tworzeniu się barwy, a chroni dwutlenek siarki przed utlenieniem.

---

### ***Odczynniki***

*Phyn pochłaniający – 0,02 M czterochlorortęcian sodowy.*

Rozpuścić 5,44 g HgCl<sub>2</sub> oraz 2,34 g NaCl w wodzie destylowanej i uzupełnić w kolbie miarowej wodą destylowaną do objętości 1 dm<sup>3</sup>.

*Podstawowy roztwór pararozaniliny w kwasie solnym.*

Odważyć 1g chlorowodoru pararozaniliny lub 0,9 g wolnej pararozaniliny, dodać 0,3 ml wody destylowanej lub do wolnej pararozaniliny 2 ml wody i 0,3 ml stęż. HCl (1,18). Zawartość rozetrzeć na pastę pałeczką szklaną. Dodawać stopniowo mieszając 85 ml wody destylowanej i odstawić na 48 godzin. Następnie przesączyć do kolby miarowej o poj. 100 ml i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.

*0,04%-owy roztwór pararozaniliny.*

4 ml podstawowego roztworu pararozaniliny przenieść do kolby miarowej o poj. 100 ml, dodać 6 ml stężonego HCl i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.

*0,2%-owy roztwór formaldehydu.*

5 ml 40%-owego wodnego roztworu formaldehydu rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 1 dm<sup>3</sup>.

#### *Podstawowy roztwór SO<sub>2</sub>*

Rozpuścić około 0,5 g siarczynu sodowego w wodzie destylowanej i uzupełnić wodą destylowaną w kolbie miarowej o objętości 50 ml. Zawartość SO<sub>2</sub> sprawdzić metodą jodometryczną. W tym celu do kolby o pojemności 100 ml, z doszlifowanym korkiem, odmierzyć 10 ml 0,1 N mianowanego roztworu jodu, 10 ml roztworu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+5) oraz 20 ml wody destylowanej. Zawartość kolby wymieszać, a następnie miareczkować podstawowym roztworem SO<sub>2</sub> do słabo żółtego zabarwienia, dodając pod koniec miareczkowania 0,5 ml 0,5%-owego roztworu skrobi. Miareczkować do odbarwienia roztworu.

Zawartość SO<sub>2</sub> w 1 ml podstawowego roztworu SO<sub>2</sub> obliczyć z wzoru:

$$x = \frac{3,205 \cdot 10}{Y} \text{ mgSO}_2 / \text{ml}$$

gdzie: 3,205 – ilość SO<sub>2</sub> reagująca z 1 ml roztworu jodu w mg,

10 – ilość roztworu jodu użyta do oznaczenia w 1 ml,

Y – ilość podstawowego roztworu SO<sub>2</sub> zużyta na miareczkowanie roztworu jodu w ml.

#### *Wzorcowy roztwór SO<sub>2</sub>*

Przygotować roztwór SO<sub>2</sub> zawierający 1 mg SO<sub>2</sub> w 1 ml. W tym celu do kolby miarowej o pojemności 10ml odmierzyć  $\frac{10}{x}$  podstawowego roztworu SO<sub>2</sub> (x – ilość mg SO<sub>2</sub> w 1 ml podstawowego roztworu) i uzupełnić płynem pochłaniającym do kreski. Zawartość kolby dokładnie wymieszać.

Do drugiej kolby o pojemności 10 ml odmierzyć 0,1 ml otrzymanego wyżej roztworu i uzupełnić do kreski płynem pochłaniającym. 1ml otrzymanego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg SO<sub>2</sub>.

---

## *Aparatura*

Płuczki do pochłaniania par i gazów.

Aspirator typu A-1 lub inny umożliwiający prędkość zasysania powietrza 20 dm<sup>3</sup>/h.

Spektrokolorometr.

---

## *Pobieranie próbek powietrza*

Przez płuczkę zawierającą 5 ml płynu pochłaniającego przepuścić powietrze z szybkością 120 dm<sup>3</sup>/h. Próbkę pobierać w ciągu 30 minut.

---

## *Wykonanie oznaczenia*

1. Przygotowanie skali wzorców.

Do szeregu probówek dodać odpowiednie ilości roztworu wzorcowego i płynu pochłaniającego według tabeli oraz po 2 ml 0,04%-owego roztworu pararozaniliny i po 2 ml 0,2%-owego roztworu formaldehydu, mieszając roztwory po dodaniu każdego z tych odczynników.

Nr próbki	Ilość wzorcowego roztworu SO <sub>2</sub> w ml	Ilość płynu pochłaniającego w ml	Zawartość SO <sub>2</sub> w próbce w mg
0	0	2,0	0
1	0,05	1,95	0,0005
2	0,10	1,90	0,0010
3	0,15	1,85	0,0015
4	0,20	1,80	0,0020
5	0,25	1,75	0,0025
6	0,30	1,70	0,0030

2. Po 20÷30 minutach zmierzyć absorbancję przygotowanych roztworów wzorcowych przy

$$\lambda = 580\text{nm}$$

stosując ślełą próbę jako odnośnik.

3. Badany roztwór uzupełnić płynem pochłaniającym do objętości 5 ml. Pobrać 2 ml badanego roztworu, dodać 2 ml 0,04%-owego roztworu pararozaniliny i 2 ml 0,2%-owego roztworu formaldehydu.
4. W warunkach podanych dla roztworów wzorcowych zmierzyć absorbancję roztworu badanego.

---

### ***Opracowanie wyników***

1. Wykreślić krzywą wzorcową w układzie  $A = f(c)$ .
2. Korzystając z krzywej wzorcowej odczytać stężenie  $SO_2$  (w mg) w analizowanym roztworze.
3. Obliczyć zawartość  $SO_2$  w całej ilości płynu pochłaniającego, użytego do analizy, według wzoru:

$$x = \frac{x_1 \cdot y}{a} \text{ mg}SO_2$$

gdzie:  $x_1$  – zawartość  $SO_2$  w a ml płynu użytego do oznaczania w mg,

y – całkowita ilość płynu pochłaniającego w ml,

a – ilość roztworu użyta do oznaczenia w ml.

4. Obliczyć stężenie  $SO_2$  w powietrzu atmosferycznym w  $mg/m^3$  według wzoru:

$$Z = \frac{X}{V} \cdot 10^3 \text{ mg} / m^3 SO_2$$

gdzie: X – zawartość  $SO_2$  w całej próbce w mg,

V – objętość powietrza atmosferycznego użytego do badania w  $dm^3$ .



## Ćwiczenie 8

### Oznaczanie par rtęci w powietrzu laboratoryjnym

Rtęć jest silnie toksyczna zarówno w formie metalicznej (pary rtęci) jak również w postaci soli rtęciowych, rtęciawych, w których R i R' to rodniki alkilowe lub aryłowe.

Rtęć otrzymywana jest w wyniku prażenia cynobru (HgS) w temperaturze 500-600°C w obecności powietrza.

Z uwagi na szerokie zastosowanie rtęci i jej związków zagrożenie środowiska przez rtęć jest bardzo duże (w świecie ponad 50 zawodów stwarza zagrożenie w wyniku kontaktu ze związkami rtęci).

Rtęć jest stosowana w przemyśle elektrochemicznym, do wyrobu termometrów, barometrów, pomp próżniowych, w przemyśle chemicznym (przy produkcji chloru, i ługu metodami elektrolitycznymi, przy produkcji barwników, fungicydów), w przemyśle farmaceutycznym (środki dezynfekcyjne, leki), w rolnictwie (środki owadobójcze, zaprawy nasienne), w technologii materiałów wybuchowych.

Największym jednak źródłem zanieczyszczenia środowiska jest wydobycie rtęci (25000 – 150000 ton rocznie) oraz spalanie produktów ropy naftowej i węgla. Ocenia się, że rocznie około 5000 ton rtęci wydziela się do atmosfery na skutek spalania węgla. W sąsiedztwie elektrowni węglowej może opadać rocznie około 400g Hg/ha.

W przyrodzie krążenie rtęci pochodzenia naturalnego postaci pary ma istotny wpływ na jej zawartość w glebie i wodzie. Dodatkowe wprowadzenie do gleby rtęci spowodowane jest stosowaniem zapraw nasiennych oraz środków ochrony roślin.

Stężenie rtęci w powietrzu atmosferycznym wynosi średnio  $2 \cdot 10^{-5}$  mg/m<sup>3</sup>.

Zawartość rtęci w wodach deszczowych i śniegu wynosi  $5 \cdot 10^{-4}$  mg/dm<sup>3</sup>. Wody pitne mogą zawierać do 300 ng/dm<sup>3</sup>, a w rejonach wysoko uprzemysłowionych nawet 700 ng/dm<sup>3</sup>.

Znaczne ilości rtęci może zawierać żywność. Nagromadzenie rtęci w żywności pochodzenia morskiego i lądowego stwarza ryzyko dla człowieka, głównie przez spożywanie ryb, ślimaków i krabów oraz ptactwa łownego z terenów, gdzie stosowane są fungicydy.

Ryby wydają rtęć bardzo wolno. Okres połowicznego zaniku rtęci w rybach umieszczonych w świeżej wodzie wynosi około 200 dni, podczas, gdy u ludzi około 70 dni. Rtęć jest trwałym zanieczyszczeniem środowiska: cyrkulacja par rtęci ma zasięg globalny.

Rtęć i jej związki mogą być wchłaniane przez organizm wszystkimi drogami, a mianowicie przez skórę, błony śluzowe, przewód pokarmowy oraz drogi oddechowe. Resorpcja przez drogi oddechowe stanowi obecnie najpoważniejszy problem w toksykologii rtęci. Rtęć wchłonięta w ten sposób jest w 80% zatrzymywana w organizmie. Łatwo wiąże się z białkami zakłócając prawie wszystkie reakcje enzymatyczne. Krąży we krwi w postaci rozpuszczalnych białczanów, skąd dostaje się do wszystkich tkanek i narządów. Ulega ona kumulacji przede wszystkim w mięśniach, nerkach, wątrobie, kościach, w mózgu i tkankach płodu.

Powoduje denaturację białek, inaktywację enzymów oraz uszkodzenie tkanek (np. nerek i mózgu). Powoduje również uszkodzenia obwodowych nerwów czuciowych.

Klasyczne objawy zatrucia parami rtęci metalicznej, objawiające się drżeniem, zaburzeniami umysłowymi, zapaleniem dziąseł, mogą pojawić się po przewlekłej ekspozycji zawodowej na stężenia rtęci w powietrzu  $0,10 \text{ mg/m}^3$ . Objawy pobudliwości nerwowej i bezsenności obserwowane były u pracowników narażonych na stężenie rtęci w zakresie  $0,01 - 0,05 \text{ mg/m}^3$ .

W różnych krajach wartości NDS dla par rtęci wahają się w granicach  $0,05-0,10 \text{ mg/m}^3$ . Największe dopuszczalne stężenie rtęci w moczu wynosi  $250 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ , a w krwi  $60 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$ .

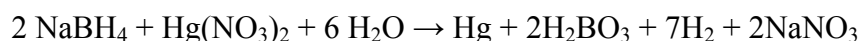
---

### *Zasada metody*

Znaną objętość badanego powietrza przepuszcza się przez kwaśny roztwór nadmanganianu potasu w celu pochłonięcia par rtęci:



Otrzymany roztwór rtęci wprowadza się do naczynia reakcyjnego I dodaje roztworu borowodorku sodu. Pod działaniem  $\text{NaBH}_4$  następuje redukcja jonów rtęci(II) do postaci metalicznej:



Powstające pary rtęci zostają przedmuchane gazem obojętnym do kuwety pomiarowej, umieszczonej na drodze promieniowania lampy rtęciowej. Zmierzona absorbancja odpowiada zawartości rtęci w próbce. W oznaczeniu nie przeszkadzają gazy i pary innych zanieczyszczeń występujących w powietrzu. Najmniejsza ilość rtęci, jaką można oznaczyć tą metodą wynosi  $1\mu\text{g}$  w  $1\text{m}^3$  powietrza.

---

### ***Odczynniki***

Roztwór podstawowy azotanu rtęciowego o stężeniu 0,01N (1ml roztworu zawiera  $1\text{mg}$   $\text{Hg}^{2+}$ ).

Roztwór roboczy azotanu rtęciowego zawierający  $5\mu\text{g}$   $\text{Hg}^{2+}$  w 1ml (otrzymany w wyniku 200-krotnego rozcieńczenia roztworu podstawowego).

Roztwór redukujący: 3%  $\text{NaBH}_4$  w 1%  $\text{NaOH}$ .

Płyn pochłaniający: 0,002M  $\text{KMnO}_4$  w 0,2M  $\text{HNO}_3$  (do kolbki miarowej o pojemności  $1\text{dm}^3$  odmierzyć 20ml 0,1M  $\text{KMnO}_4$ , 100ml 2M  $\text{HNO}_3$  i uzupełnić wodą redestylowaną do kreski).

---

### ***Aparatura***

Aspirator do pomiarów gazowych zanieczyszczeń powietrza, umożliwiający prędkość zasysania powietrza z wydajnością  $50\text{dm}^3/\text{h}$ .

Płuczki do pobierania zanieczyszczeń gazowych o pojemności 25ml.

Spektrofotometr absorpcji atomowej z przystawką do pomiarów techniką zimnych par.

---

### ***Pobieranie próbek powietrza***

Przez 3 płuczki połączone szeregowo, zawierające po 10ml płynu pochłaniającego, przepuszczać powietrze z szybkością  $50\text{dm}^3/\text{h}$  w ciągu 1 godziny.

---

### ***Wykonanie oznaczenia***

Przygotowanie skali wzorców.

Do pięciu kolbek miarowych o pojemności 50ml dodać odpowiedni: 10; 25; 50; 75 i 100  $\mu\text{l}$  roztworu roboczego azotanu rtęciowego o stężeniu  $5\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{ml}$  i uzupełnić płynem pochłaniającym do kreski. Otrzymane wzorce zawierają odpowiedni: 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 i 10,0 ng rtęci w 1ml.

Zmierzyć absorbancję ślepej próby i roztworów wzorcowych

Do naczynia reakcyjnego odmierzyć pipetą 10 ml płynu pochłaniającego, naczynie reakcyjne zamocować w uchwycie podzespołu analitycznego i uruchomić pomiar przyciskiem (RUN) na klawiaturze przyrządu. Pomiar wykonywać przy długości fali 253,7 nm. Po zakończeniu pomiaru zdjęć naczynie reakcyjne, opróżnić je i dokładnie przepłukać wodą.

W ten sam sposób zmierzyć absorbancję roztworów wzorcowych.

Po pobraniu próbek powietrza połączyć zawartość 3 płuczek i wymieszać.

Zmierzyć absorbancję roztworu badanego.

Do naczynia reakcyjnego odmierzyć 10ml badanej próbki i umieścić je w uchwycie podzespołu analitycznego.

---

### ***Opracowanie wyników***

Wykreślić krzywą wzorcową w układzie  $A = f(c)$ .

Korzystając z krzywej wzorcowej odczytać stężenie rtęci w analizowanym roztworze.

Obliczyć stężenie par rtęci w badanym powietrzu według wzoru:

$$X = \frac{c \cdot V_a \cdot w}{V_{\text{pow.}}} [\mu\text{g} / \text{m}^3]$$

gdzie:  $w = \frac{V_{\text{cala.}}}{V_a}$ ,

$c$  – stężenie rtęci w badanej próbce, odczytane z krzywej wzorcowej [ng/ml] po odjęciu ślepej próby,

$V_a$  – objętość roztworu użyta do oznaczenia [ml],

$V_{\text{pow.}}$  – objętość pobranego powietrza [ $\text{dm}^3$ ].

## Ćwiczenie 9

### Oznaczanie chlorowodoru w powietrzu atmosferycznym

Chlorowódor jest bezbarwnym gazem, dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Stężony roztwór tego gazu w wodzie (kwas solny) dymi na powietrzu. Dymiący posiada ostry, gryzący zapach. Chlorowódor ma szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym do syntezy związków organicznych i nieorganicznych, a ponadto przy produkcji nawozów, gumy, mas plastycznych, czteroetylku ołowiu, karbonizacji materiałów włókienniczych i przerobu skóry, jedwabiu i barwników oraz w przemyśle metalurgicznym do trawienia metali.

Do atmosfery chlorowódor przedostaje się również w czasie pirolizy i spalania tworzyw sztucznych typu polichloroku winylu (np. podczas utylizacji odpadków)

Jest gazem drażniącym. W kontakcie z wodą jako kwas solny działa żrąco na błony śluzowe dróg oddechowych, spojówki i skórę. W dużych stężeniach wywołuje zmiany zapalne i martwicze dróg oddechowych, kończące się obrzękiem płuc i śmiercią. Niebezpieczne dla życia są stężenia 1500-2000 mg/m<sup>3</sup>, gdy czas narażenia wynosi 0,5 godziny. Mniejsze stężenia chlorowodoru w czasie dłuższej ekspozycji powodują niezbyt dróg oddechowych i owrzodzenie błony śluzowej.

Najwyższe dopuszczalne stężenie w środowisku pracy wynosi 5 mg/m<sup>3</sup>, zaś dopuszczalne stężenie chwilowe 7 mg/m<sup>3</sup>.

Najwyższe dopuszczalne stężenie w powietrzu atmosferycznym: 0,2 mg/m<sup>3</sup> (30 min.), 0,1 mg/m<sup>3</sup> (średniodobowe) i 0,025 mg/m<sup>3</sup> (średnioroczne).

Najczęściej wykorzystywanymi metodami oznaczania chlorowodoru w powietrzu atmosferycznym są: metoda turbidymetryczna oraz metoda kolorymetryczna.

#### ***Turbidymetryczne oznaczanie chlorowodoru***

---

##### ***Zasada metody***

Metoda opiera się na reakcji jonów chlorkowych z azotanem srebra w wyniku, której tworzy się koloidalny, opalizujący osad chlorku srebra. Intensywność zmętnienia badanego roztworu wyznacza się z krzywej wzorcowej będącej zależnością natężenia światła rozproszonego od zawartości chlorków w roztworach wzorcowych.

---

### ***Odczynniki***

1. Roztwór podstawowy chlorków.

0,2103 g chlorku potasowego, uprzednio wysuszonego do stałej masy w temperaturze 105<sup>0</sup>C, rozpuścić w wodzie redetylowanej w kolbie miarowej o pojemności 1 dm<sup>3</sup>.

1 ml tego roztworu odpowiada 0,1 mg chlorowodoru.

2. Roztwór roboczy chlorków.

Do kolby miarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 10 ml roztworu podstawowego chlorków, uzupełnić wodą redetylowaną do kreski i wymieszać.

1 ml tak przygotowanego roztworu odpowiada 0,01 mg chlorowodoru.

3. 25%-owy roztwór HNO<sub>3</sub>.

4. Roztwór AgNO<sub>3</sub> o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>.

---

### ***Aparatura***

1. Aspirator do poboru próbek powietrza umożliwiający pobieranie próbek przy przepływie powietrza 30-60 dm<sup>3</sup>/h.

2. Płuczki do pochłaniania gazu typu Poleżajewa o pojemności 25 ml.

3. Kolbki miarowe o pojemności 25 ml; pipety o pojemności: 1 ml, 2 ml, 25 ml.

4. Spektrokolorymetr Spekol z przystawką TR.

---

### ***Pobieranie próbek***

Przez dwie płuczki połączone szeregowo, zawierające po 20 ml wody redetylowanej, przepuszczać powietrze z szybkością 40 dm<sup>3</sup>/h w ciągu 60 minut.

Po pobraniu próbek roztwory z płuczek przenieść do kolbek o pojemności 25 ml.

---

### Wykonanie oznaczenia

Przygotowanie skali wzorców.

Do kolbek miarowych o pojemności 25 ml odmierzyć kolejno następujące ilości roztworu roboczego chlorków oraz wody redestylowanej:

Roztwór roboczy Cl <sup>-</sup> [ml]	Woda redestylowana [ml]	Zawartość chlorków [mg]
0,0	20,0	0,00
1,0	19,0	0,01
2,5	17,5	0,025
5,0	15,0	0,05
7,5	12,5	0,075
10,0	10,0	0,1
12,5	7,5	0,125
15,0	5,0	0,15

Następnie do każdego z roztworów dodać po 1 ml HNO<sub>3</sub> i po 2 ml AgNO<sub>3</sub>, uzupełnić wodą do kreski, wymieszać i wstawić na 20 minut do ciemnego miejsca.

Do kolbek z pobranymi próbkami podobnie jak w przypadku roztworów wzorcowych dodać 1 ml HNO<sub>3</sub>, 2 ml AgNO<sub>3</sub> uzupełnić wodą redestylowaną do kreski i pozostawić w ciemnym miejscu na 20 minut. Po upływie tego czasu zmierzyć natężenie światła rozproszonego przez wzorce i próby badane przy  $\lambda = 480$  nm względem ślepej próby jako odnośnika.

---

### *Opracowanie wyników*

1. Wykreślić krzywą wzorcową w układzie  $A=f(c)$ .
2. Korzystając z krzywej wzorcowej, bądź z równania tej krzywej wyznaczonego metodą regresji liniowej, wyznaczyć stężenie chlorowodoru (w mg) w analizowanym roztworze.
3. Obliczyć stężenie chlorowodoru w powietrzu atmosferycznym w  $\text{mg}/\text{m}^3$  korzystając z wzoru:

$$Z_{\text{HCl}} = \frac{x_1 + x_2}{V} \cdot 10^3 [\text{mg}_{\text{HCl}} / \text{m}^3]$$

gdzie:  $x_1$  – zawartość HCl w pierwszej płuczce [mg],

$x_2$  – zawartość HCl w drugiej płuczce [mg],

$V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez płuczki [ $\text{dm}^3$ ].



## Ćwiczenie 10

### **Analiza chlorowęglowodorów alifatycznych w powietrzu**

Pod względem chemicznym chlorowane węglowodory stanowią niejednorodną grupę związków. Obok klasycznych chlorowęglowodorów alifatycznych, takich jak: chloroform, czterochlorek węgla i trichloroetylen „tri”, istotne znaczenie z punktu widzenia zagrożenia środowiska naturalnego posiadają polichlorowane bifenyle (PCB), polichlorowane terfenyle (PCT), polichlorowane parafiny (PCP) a także polichlorofenole.

Cechami charakterystycznymi dla: PCB, PCT i PCP są ich wyjątkowa trwałość chemiczna, lipofilność oraz zdolność do kumulowania się i zagęszczania w łańcuchu pokarmowym. Najbardziej wrażliwym gatunkiem, szczególnie na działanie PCB, okazał się człowiek, u którego negatywne skutki obserwuje się przy dawkach 0,07mg/kg masy ciała/dzień, przyjmowanych przez okres 120 dni.

Chlorowane węglowodory alifatyczne są gazami lub lotnymi cieciami o charakterystycznym słodkawym smaku. Obok takich chloroalkanów jak: chlorek metylu, chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, 1,2-dichloroetan do tej grupy należą również chlorek winylu, chlorek winylidenu oraz trichloroetylen i dichloroetylen.

Substancje te z uwagi na właściwości lipofilne, znalazły zastosowanie w przemyśle jako rozpuszczalniki, surowce w syntezie organicznej, rozcieńczalniki lakierów. Stosuje się je także w elektronice do odfuszczenia metali oraz jako środki czyszczące w pralnictwie. Światowa produkcja tych związków szacowana jest na 50mln ton rocznie z czego 20mln ton przypada na 1,2-dichloroetan a 10mln ton na chlorek winylu.

Toksyczność tych związków rośnie z długością łańcucha węglowodorowego, ze wzrostem ilości atomów chloru i ich rozmieszczenia w cząsteczce oraz ilości wiązań pomiędzy atomami węgla.

Działanie toksyczne chlorowanych węglowodorów obejmuje ośrodkowy i obwodowy układ nerwowy, wątrobę, nerki i mięsień sercowy.

Chlorek winylu, popularny monomer stosowany do syntezy tworzyw sztucznych znalazł się na liście substancji chemicznych o udowodnionym epidemiologicznie działaniu rakotwórczym u człowieka, powodując ciężki typ nowotworu – naczyńmięsak wątroby.

Podobne działanie mutagenne i kancerogenne wykazuje chlorek winylidenu oraz dichloroacetylen. Niektóre chlorowane węglowodory takie jak chlorek metylu czy trichloroetylen wywierają silne działanie neurotoksyczne.

Istotna, z powodów wyżej wymienionych, jest więc kontrola zawartości chlorowanych węglowodorów w powietrzu, gdzie z uwagi na ich lotność należy oczekiwać najwyższych stężeń.

Analiza zanieczyszczonego chloropochodnymi węglowodorami alifatycznymi powietrza w pomieszczeniach przemysłowych lub laboratoryjnych jest o wiele łatwiejsza, a uzyskane wyniki są bardziej jednoznaczne niż ma to miejsce w przypadku analizy powietrza atmosferycznego. Wynika to z faktu przemian jakim ulegają chloropochodne w wyniku reakcji fotochemicznych.

Standardowe sposoby określania w powietrza śladowych ilości lotnych chlorowęglowodorów alifatycznych opierają się na analizie chromatograficznej. Związki te zatają się w krótkich kolumnach wypełnionych sadzą grafityzowaną lub węglem aktywnym. Adsorbenty te wstępnie przemywa się 1N HCl w ciągu 2 godzin ogrzewając całość do wrzenia, biorąc 50ml HCl na 12g węgla, w celu usunięcia przypadkowo zaadsorbowanych na ich powierzchni związków.

Najlepszymi fazami stacjonarnymi dla rozdzielania chlorowęglowodorów są polietylenoglikol 1500 na sadzy grafityzowanej, dibutylofosforan lub Porapak Q, a najbardziej czułymi detektorami są detektor kulometryczny, wychwyty elektronów (ECD) a także detektor płomieniowo jonizacyjny (FID). Detektor wychwyty elektronów pozwala na oznaczenie  $8,5 \cdot 10^{-11}\%$  w przypadku niektórych związków chloroorganicznych. Jednocześnie przy analizie znacznie większych stężeń ( $10^{-4} - 10^{-5}\%$ ) w powietrzu na stanowisku roboczym wystarczająco czuły jest detektor płomieniowo-jonizacyjny.

Należy pamiętać, że czułość detektora ECD w ogólnym przypadku jest proporcjonalna do liczby atomów halogenu w cząsteczce wykrywanego związku. Tak więc dla monopodstawionych związków chloroorganicznych, takich jak: chlorek winylu, chlorek metylu i podobnych jest ona niższa niż dla detektora płomieniowo-jonizacyjnego.

---

### ***Zasada metody***

W celu oznaczenia chlorowęglowodorów w powietrzu pomieszczeń laboratoryjnych należy przeprowadzić ich sorpcję na węglu aktywnym, ekstrakcję dwusiarczkiem węgla i następnie analizę chromatograficzną ekstraktu.

---

### ***Odczynniki***

Węgiel aktywny do chromatografii gazowej 0,3-0,5 mm (0,1g),

Dwusiarczek węgla cz.d.a.,

Wzorce chlorowęglowodorów: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>.

---

### ***Aparatura***

Waga analityczna,

Zestaw do pobierania próby powietrza składający się z: pompy, rotametu, rurek szklanych,

Chromatograf gazowy z detektorem ECD,

Mikrostrzykawki.

---

### ***Pobieranie próbek powietrza***

Przez kolumnkę zawierającą 0,1g węgla aktywnego przepuszcza się powietrze z szybkością 40l/h.

Próbkę powietrza pobiera się przez 30 minut.

---

### ***Wykonanie oznaczenia***

Przez rurkę sorpcyjną przepuścić 0,6 ml CS<sub>2</sub>. Ekstrakt zebrać do zamykanej fiolki. Operację tą z uwagi na toksyczność CS<sub>2</sub> przeprowadza się pod czynnym wyciągiem.

Podobnie ekstrahować 100mg węgla aktywnego – ślepa próba.

Oznaczenie chromatograficzne wykonać na kolumnie długości 2m wypełnionej Porapak Q.

Warunki pomiaru:

Temperatura kolumny – 160<sup>0</sup>C

Gaz nośny – argon lub azot, około 45 ml/min

Detektor – wychwyty elektronów (ECD) lub płomieniowo-jonizacyjny.

Wykonać analizy chromatograficzne:

- roztworów wzorcowych chlorowęglowodorów (zmierzyć ich czasy retencji),
- tła – ekstrakt „czystego” węgla aktywnego,
- uzyskanych ekstraktów z jednoczesnym zmierzeniem czasów retencji poszczególnych pików.

Przez porównanie czasów retencji określić, które chlorowęglowodory są obecne w powietrzu laboratoryjnym.

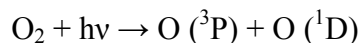
## Ćwiczenie 11

### Oznaczanie ozonu w powietrzu

Ozon jest jednym z głównych składników stratosfery. Odgrywa bardzo ważną rolę w ochronie żywych organizmów przed działaniem promieniowania nadfioletowego. Proces powstawania ozonu jest reakcją fotochemiczną zapoczątkowaną przez promieniowanie o długości fali 242 nm:

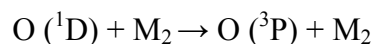


W przypadku gdy długość fali promieniowania jest mniejsza od 175 nm, fotooksydacja może prowadzić do powstania atomu tlenu  $\text{O} (^1\text{D})$



Taki proces zachodzi jednak tylko w najwyższych warstwach atmosfery i realnie ta postać ozonu nie może przenikać do stratosfery.

Wzbudzona postać ozonu  $\text{O} (^1\text{D})$  zostaje dezaktywowana w wyniku reakcji z cząsteczkami dwuatomowymi:



Ozon powstaje także w czasie wielu procesów technicznych i reakcji chemicznych, co powoduje wzrost jego stężenia w powietrzu (np. naświetlanie lampami UV, procesy elektryczne zachodzące na anodzie, rozpad organicznych i nieorganicznych nadtlenuków). Ozon jest gazem nietrwałym, w zwykłej temperaturze rozkłada się powoli, a w podwyższonej szybko tworząc tlen dwuatomowy. Należy do silnych utleniaczy, reaguje z wieloma związkami organicznymi i nieorganicznymi.

Ozon jest jednym z najbardziej toksycznych i aktywnych gazów. Przy stężeniu większym niż  $0,2 \text{ mg/m}^3$  działa drażniąco na drogi oddechowe, wywołuje kaszel, senność, bóle głowy i zmęczenie, spadek ciśnienia tętniczego krwi. Przy stężeniach  $1,6\text{-}3,5 \text{ mg/m}^3$  występują objawy złego samopoczucia, bóle głowy, wzmożona pobudliwość, zmęczenie, wyczerpanie, apatia. Większe stężenie może spowodować obrzęk płuc. Dla szczurów wdychających ozon przez 4 godziny  $\text{LC}_{50}$  wynosi  $20 \text{ mg/m}^3$ .

Prawodawstwo polskie przewiduje maksymalne stężenie ozonu w powietrzu atmosferycznym: średniodobowe  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i jednorazowe trzydziestominutowe  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Przeprowadzenie oznaczenia ozonu jest związane z wieloma trudnościami. Spowodowane jest to jego aktywnością, gdyż może on reagować ze znajdującymi się w powietrzu  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_2$ . Oprócz tego stężenie  $\text{O}_3$  w atmosferze ulega dużym wahaniom w zależności od pogody.

Inną trudnością jest dobranie specyficznej metody oznaczania. Istnieje wiele metod, ale znaczna część oparta jest na reakcjach utleniania charakterystycznych także dla innych utleniaczy.

Najczęściej stosowane są metody aspiracyjne, oparte na oznaczeniu zawartości wolnego  $\text{J}_2$  i  $\text{Br}_2$ , które wydzielają się w wyniku redukcji  $\text{O}_3$  z roztworami  $\text{KI}$  i  $\text{KBr}$ .

Ilość wydzielonego  $\text{J}_2$  oznacza się miareczkowo kolorymetrycznie lub metodami elektrochemicznymi (potencjometria, kulometria).

Natomiast do oznaczania ilości  $\text{Br}_2$  można wykorzystać metody elektrometryczne (amperometria, galwanometria).

Niektóre metody kolorymetryczne oparte są także na powstawaniu aldehydów. Oststnoi często stosuje się metody chemiluminescencyjne.

---

### ***Zasada metody***

Do oznaczania ozonu wykorzystano metodę spektrofotometryczną. Oznaczenie polega na reakcji ozonu z eugenolem (4-allilo-2-metoksy-fenolem). Ozon atakuje wiązania olefinowe w grupach allilowych, powodując w ten sposób tworzenie się formaldehydu w ilości proporcjonalnej do jego stężenia. Wydzielony formaldehyd po zaabsorbowaniu w wodzie podwójnie destylowanej poddaje się reakcji z dwuchlorosiarczynortęcianem sodowym i chlorowodorkiem p-rozaniliny. Powstały barwny kompleks oznacza się fotokolorymetrycznie.

---

## ***Odczynniki***

Chlorowodorek p-rozaniliny

Dwuchlorosiarczynortęcian sodowy

Eugenol (4-allilo-2metoksyfenol)

Wzorcowy roztwór formaldehydu

---

## ***Aparatura***

Aspirator do pomiarów gazowych zanieczyszczeń powietrza np. ZAG-1/220 V

Płuczki do pobierania zanieczyszczeń gazowych

Probówki kolorymetryczne

Spektrofotometr

---

## ***Pobieranie próbek***

Do dwóch płuczek wlać po 20 ml roztworu absorbującego (wody redestylowanej) po czym podłączyć je do aspiratora. Aspirator podłączyć do zasilacza (lub baterii), a następnie uruchomić przez wciśnięcie przycisku „zasilanie”. Nastawić czas pobierania próbki za pomocą minutnika oraz wyregulować przepływ powietrza 100 l/h. Próbkę należy pobierać przez 1 godzinę w pracowni ksero. W ten sposób oznaczamy ilość formaldehydu zawartego w powietrzu.

Następnie montujemy drugi zestaw, w którym do pierwszej płuczki wlewamy 2 ml eugenolu, a do drugiej 20 ml płynu absorbującego (woda redestylowana). Ponownie pobieramy próbki w pracowni ksero przez 1 godzinę. W ten sposób oznaczamy sumę formaldehydu z O<sub>3</sub> w powietrzu.

---

## **Wykonanie oznaczenia**

Przygotowanie skali wzorców.

Do dziewięciu probówek kolorymetrycznych odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego roboczego formaldehydu: 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 ml. Następnie rozcieńczyć wodą do objętości 10ml i do każdego roztworu dodać kolejno: 1ml roztworu dwuchlorosiarczynortęcianu sodowego i 1ml roztworu chlorowodoru p-rozaniliny.

Po dodaniu każdego odczynnika roztwory dokładnie wymieszać. Tak przygotowane roztwory zawierają odpowiedni: 0,00; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; i 1mg formaldehydu. Po 20 minutach zmierzyć absorbancję roztworów przy długości 580nm. Odnośnikiem jest pierwszy wzorzec bez wzorcowego formaldehydu.

Oznaczenie w pobranej próbce

Do oznaczenia pobrać 10ml próbki, dodać 1ml roztworu dwuchlorosiarczynortęcianu sodowego i 1ml roztworu chlorowodoru p-rozaniliny. Po 20 minutach zmierzyć absorbancję roztworów przy długości fali 580 nm, stosując jako odnośnik pierwszy wzorzec. Zawartość formaldehydu oraz sumy formaldehydu i ozonu odczytać z krzywej wzorcowej.

---

## **Opracowanie wyników**

Stężenie ozonu w badanym powietrzu obliczyć w mg/m<sup>3</sup> według wzoru:

$$x = \frac{(m - m_1) \cdot 48}{30V} \cdot 1,54$$

gdzie: m – zawartość ozonu i formaldehydu w próbce badanego powietrza, odczytana z krzywej wzorcowej [mg],

m<sub>1</sub> – zawartość formaldehydu w próbce pobranego powietrza odczytana z krzywej wzorcowej [mg],

V – objętość powietrza przepuszczonego przez płuczki [m<sup>3</sup>],

48 – masa cząsteczkowa ozonu,

30 – masa cząsteczkowa formaldehydu,

1,54 – współczynnik przeliczeniowy formaldehydu na ozon.



## Ćwiczenie 12

### Oznaczanie lekkich węglowodorów w powietrzu atmosferycznym

Węglowodory aromatyczne w powietrzu są w przeważającej części pochodzenia antropogenne. Dlatego też ich zawartość jest dobrym wskaźnikiem czystości powietrza atmosferycznego. Główne źródła węglowodorów w powietrzu atmosferycznym to wszelkie procesy spalania paliw stałych i ciekłych (w tym motoryzacja) oraz parowanie benzyn i rozpuszczalników. Inna jest w związku z tym zawartość węglowodorów w miastach a inna na obszarach niezabudowanych. Powietrze miejskie zwykle zawiera około kilkudziesięciu ppb benzenu i porównywalne ilości toluenu. Aby oznaczyć tak niewielkie stężenia węglowodorów konieczny jest etap zateżania, który zwykle prowadzi się na węglu aktywnym. Zaadsorbowane węglowodory ekstrahuje się dwusiarczkiem węgla i analizuje chromatograficznie.

Analizę chromatograficzną wykonuje się z wykorzystaniem detektora płomieniowo-jonizacyjnego – dlatego tak wygodnym rozpuszczalnikiem jest eluującym jest CS<sub>2</sub>, na który ten detektor jest nieczuły.

---

#### *Zasada metody*

W celu oznaczenia lekkich węglowodorów w powietrzu atmosferycznym należy przeprowadzić ich sorpcję na węglu aktywnym, ekstrakcję dwusiarczkiem węgla i następnie analizę chromatograficzną ekstraktu. Należy również wykonać analizę chromatograficzną ekstraktu tła i ekstraktu z dodatkiem roztworów wzorcowych oznaczanych węglowodorów.

W oparciu o pomiar wysokości pików: ekstraktu i ekstraktu z dodatkiem roztworów wzorcowych oznacza się ilościowo zawartość lekkich węglowodorów w powietrzu atmosferycznym.

---

#### *Odczynniki*

Węgiel aktywny do chromatografii gazowej 0,3-0,5 mm,

Dwusiarczek węgla cz.d.a.,

Benzen (roztwór wzorcowy: 50µl benzenu w 10ml CS<sub>2</sub>),

Toluen (roztwór wzorcowy: 50µl toluenu w 10ml CS<sub>2</sub>).

---

### ***Aparatura***

Waga analityczna,

Zestaw do pobierania próby powietrza składający się z: pompy, rotametu, rurek szklanych,

Chromatograf gazowy z detektorem FID,

Mikrostrzykawki.

---

### ***Pobieranie próbek powietrza***

Powietrze pobieramy:

- na korytarzu Zakładu Chemii Analitycznej – pobrać należy 10-15 l powietrza,
- powietrze miejskie z okna Zakładu Chemii Analitycznej na wysokości III piętra – pobrać należy 30-50l powietrza,
- powietrze miejskie – od strony ulicy Grunwaldzkiej na parterze – pobrać około 20 l powietrza.

---

### ***Wykonanie oznaczenia***

Przez rurkę sorpcyjną przepuścić 0,6 ml CS<sub>2</sub>. Ekstrakt zebrać do zamykanej fiolki. Ekstrakcję przeprowadzić dla wszystkich zebranych próbek.

Podobnie ekstrahować 100mg węgla aktywnego – ślepa próba.

Oznaczenie chromatograficzne wykonać na kolumnie długości 3m wypełnionej 3% OV-1 na Chromosorbie W HP.

Warunki pomiaru:

Temperatura kolumny – 80°C

Gaz nośny – argon, około 20 ml/min

Detektor – płomieniowo – jonizacyjny (FID).

Wykonać analizy chromatograficzne:

- tła – ekstrakt „czystego” węgla aktywnego,
- wszystkich uzyskanych ekstraktów, wprowadzając 1 µl próby na kolumnę,
- do wszystkich ekstraktów dodać po 1 µl roztworów wzorcowych benzenu i toluenu,
- wykonać ponowne chromatogramy uzyskanych roztworów.

---

### ***Opracowanie wyników***

Zmierzyć wysokości pików benzenu i toluenu.

Wykonać obliczenia według następującego schematu:

a) *Benzen*

- Wysokość pików benzenu w ślepej próbie oznaczyć  $B_1$ ,
- Wysokości pików benzenu w poszczególnych próbkach oznaczyć kolejno  $B_2, B_3, B_4$ ,
- Wysokości pików benzenu w ekstraktach z dodanym wzorcem oznaczyć kolejno  $B'_2, B'_3, B'_4$ .
- Całkowita ilość benzenu w ekstrakcie 2 ( $X_{B2}$ );

$$X_{B2} = \frac{(B_2 - B_1) \cdot 4,395}{(B'_2 - B_2)} [\mu g]$$

- Całkowita ilość benzenu w ekstrakcie n ( $X_{Bn}$ ):

$$X_{Bn} = \frac{(B_n - B_1) \cdot 4,395}{(B'_n - B_n)} [\mu g]$$

4,395 µg benzenu – ilość benzenu dodana do próbek jako wzorzec wewnętrzny (1µl roztworu wzorcowego).

Obliczyć ilość benzenu w powietrzu ( $Z_B$ ) w ppb z następującego wzoru:

$$Z_B = 286,7 \cdot \frac{X_{Bn}}{V_p} [ppb]$$

gdzie:  $X_{Bn}$  – ilość benzenu w ekstrakcie n wyrażona w [µg],

$V_p$  – ilość pobranego powietrza w [l].

b) *Toluen*

- Postępować identycznie jak w przypadku benzenu.
- Wysokość pików toluenu w ślepej próbie oznaczyć  $T_1$ .
- Wysokości pików toluenu w poszczególnych próbkach oznaczyć kolejno  $T_2, T_3, T_4 \dots T_n$ .
- Wysokości pików toluenu w ekstraktach z dodanym wzorcem oznaczyć kolejno  $T'_2, T'_3, T'_4 \dots T'_n$ .
- Całkowita ilość toluenu w ekstraktach;

$$X_{T_n} = \frac{(T_n - T_1) \cdot 4,185}{(T'_n - T_n)} [\mu g]$$

4,185  $\mu g$  toluenu – ilość toluenu dodana do próbek jako wzorzec wewnętrzny (1  $\mu l$  roztworu wzorcowego).

Obliczyć ilość toluenu w powietrzu ( $Z_T$ ) w ppb z następującego wzoru:

$$Z_B = 243,1 \cdot \frac{X_{T_n}}{V_p} [ppb]$$

gdzie:  $X_{T_n}$  – całkowita zawartość toluenu w ekstrakcie w [ $\mu g$ ],

$V_p$  – ilość pobranego powietrza w [l].

Przeliczyć stężenia benzenu i toluenu na warunki normalne:

$$Z_{Bn} = 0,359 \cdot Z_B \cdot \frac{P_1}{T_1}$$