

А.О. Бедзай¹, О.М. Щербина, канд. фарм. наук, доцент²
Б.М. Михалічко, д-р хім. наук, професор², І.О. Щербина³
(¹Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького
²Львівський державний університет безпеки життєдіяльності
³Управління охорони здоров'я м. Львова)

АНАЛІТИЧНІ МЕТОДИ ВИЯВЛЕННЯ ТОКСИЧНИХ СПОЛУК НІТРОГЕНУ АНТРОПОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ В АТМОСФЕРІ

Розглянуто нинішній стан повітряного басейну, негативний вплив техногенної діяльності людини на довкілля, джерела й шляхи потрапляння в атмосферу та шкідлива дія на здоров'я людини нітрогенумісних забруднювачів. Розглядається можливість застосування фізико-хімічних методів аналізу у поєднанні з найбільш характерними хімічними реакціями аналітичної хімії для експрес-виявлення токсичних сполук нітрогену антропогенного походження (NO , NO_2 і NH_3), що потрапляють в атмосферу.

Ключові слова: хімія довкілля, токсичні сполуки нітрогену, фізико-хімічні методи аналізу, якісні реакції аналітичної хімії.

Вступ та постановка проблеми. Серед найбільш важливих чинників, що визначають вплив навколишнього світу на живі об'єкти природи, є стан повітряного басейну. Добре відомо, що основною інертною компонентою повітря є молекулярний азот, якого у повітрі є найбільше ($\varphi(\text{N}_2) - 78,09\%$; $\omega(\text{N}_2) - 75,6\%$). Окрім азоту в атмосфері повітря завжди присутня мізерна кількість оксидів нітрогену, які синтезується з N_2 і O_2 під дією високої температури (3000°C) електричного розряду грозових блискавок. Атмосфера постійно поповнюється азотом біохімічного походження, що утворюється при розкладанні мікроорганізмами продуктів рослинного і тваринного походження. Під дією високих температур і тиску на гірські породи в атмосфері надходить також амоніак.

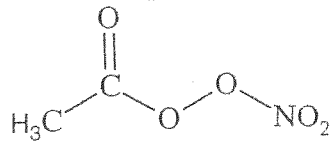
Розвиток сучасної цивілізації, яка забезпечується науково-технічним прогресом, розвитком промисловості (зокрема, хімічної) і транспорту, зумовлює все більш інтенсивне використання природних ресурсів Землі, що у зв'язку із зростанням кількості населення і безупинну урбанізацію призводить до забруднення атмосфери [1, 2] і, навіть, до локальної зміни його стехіометричних характеристик. Варто нагадати, що сучасна атмосфера сформувалась близько 2 мільярдів років тому і її хімічний склад підтримується біогенними процесами. За останні 100 років антропогенної діяльності атмосфера змінилася стосовно вмісту кисню на 0,01–0,02 % в бік зменшення (маса кисню сучасної атмосфери складає $1,5 \cdot 10^{15}$ тон). За останні 50 років на потреби цивілізації кисню повітря використано стільки само, скільки за останній мільйон років природних процесів. Це багато в чому зумовлено техногенною діяльністю людини.

Атмосферу забруднюють аерозолі, гази і пароподібні хімічні речовини, які можуть негативно впливати на стан здоров'я людей, рослинність, тваринний світ, будівлі. Тому боротьба із забрудненням атмосфери стає однією із найважливіших проблем людської цивілізації глобального характеру і потребує широкого впровадження різних організаційних і технічних заходів, що покращують стан атмосферного повітря [3–5].

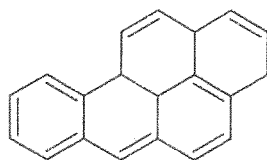
Шкідливими викидами в атмосферу в основному є неорганічні речовини, до складу яких входять так звані хімічні елементи-органогени – сульфур (SO_2 , H_2S , пил сірки), нітроген (NO_2 , NH_3 , нітроамфоски), карбон (CO , CO_2 , сажа), фосфор (кислоти фосфору, триполіфосфати) тощо.

Основним джерелом забруднення атмосферного повітря у промислових країнах світу є промислові підприємства, теплові електростанції і автомобілі. Варто зазначити, що у повітрі сільської місцевості міститься в 10–15 разів менше забруднюючих домішок, ніж у містах. У великих містах забруднене повітря здіймається на висоту 1,5–2,0 км. Влітку цей доволі щільний повітряний прошарок (так званий смог) спроможний вбирати до 20%, а взимку – до

50% світлової енергії Сонця [6]. Нині автомобільний транспорт є основним джерелом забруднення повітря у великих містах та у прилеглих територіях. Оскільки у двигунах внутрішнього згоряння на спалювання однієї масової частини пального припадає до 15 масових частин повітря, то окрім CO₂ і CO в атмосферу викидаються й продукти окиснення атмосферного азоту, в основному NO і NO₂. Ці продукти автомобільних вихлопів за участю сонячного випромінювання зумовлюють утворення в нижніх шарах атмосфери так званого фотохімічного смогу, основним складником якого є пероксоацетилнітрат (ПАН):

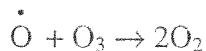
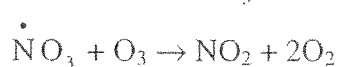
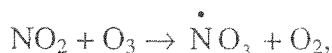
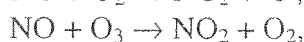
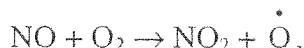


Ця речовина є потужним лакриматором, саме вона викликає подразнення слизової оболонки очей під час появи смогу в містах. ПАН самосинтезується на яскравому сонячному світлі із фрагментів недопаленого вуглеводневого палива (джерела груп -CH₃ і молекул CO), кисню, який забезпечує виникнення пероксидної ланки -O-O-, і нітроген(IV) оксиду, з якого формується група -NO₂. Більше того, через неповне згоряння палива частина вуглеводнів перетворюється на сажу, що містить смолисті речовини, в тому числі і особливо небезпечний канцероген – бензопірен (C₂₀H₁₂):



До того ж, деякі сорти бензину містять як антидетонатор надзвичайно шкідливий свинець(IV) тетраетил – Pb(C₂H₅)₄, який при згорянні бензину утворює цілу низку шкідливих для здоров'я людини сполук свинцю [7].

З усіх забруднювачів, що попадають в атмосферу в результаті антропогенної діяльності (викиди хімічних підприємств, вихлопи автомобілів, робота ТЕЦ тощо), найбільш небезпечними вважаються сполуки нітрогену (NO, NO₂, NH₃), оскільки окрім токсичної дії на організм людини, вони, потрапляючи у верхні шари атмосфери, спричиняють руйнування озонового шару стратосфери. Антропогенний вплив сполук нітрогену на озоновий шар зумовлений такими ланцюговими реакціями:



Для токсичних сполук нітрогену встановлені їх гранично допустимі концентрації (ГДК) в атмосфері: максимальна разова, середньодобова та гранично допустима концентрація робочої зони (табл.).

Таблиця

Норми ГДК та категорії небезпечності для нітрогенумісних забруднювачів атмосфери

| Речовина | Максимальна разова ГДК, мг/м ³ | Середньодобова ГДК, мг/м ³ | ГДК робочої зони, мг/м ³ | Категорія небезпечності |
|-------------------------------------|---|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| Нітроген(IV) оксид, NO ₂ | 0,085 | 0,04 | 2,0 | 2 |
| Нітроген(II) оксид, NO | 0,6 | 0,06 | – | 3 |
| Амоніак, NH ₃ | 0,2 | 0,04 | 5,0 | 3 |

Отже, безконтрольне потрапляння в атмосферу таких нітрогенумісних забруднювачів атмосфери, як NO , NO_2 , NH_3 може мати небажані наслідки для здоров'я й життя людини. Тому на сьогоднішній день постає актуальна проблема пошуку надійних методів контролю за вмістом цих забруднювачів в атмосфері.

Останнім часом для вимірювання вмісту нітроген(II) і нітроген(IV) оксидів в атмосферному повітрі, у відпрацьованих газах автомобілів, викидах промислових підприємств застосовують фізико-хімічні методи аналізу з використанням автоматичних газоаналізаторів різного типу, в тому числі й на базі хемілюмінесцентного (ХЛ) методу газового аналізу. ХЛ метод виявлення газів вважається високочутливим і селективним [8]. На сьогоднішній день в країнах СНД, а також Японії, Франції, США і Австрії розроблені спеціалізовані хемілюмінесцентні газоаналізатори для контролю оксидів нітрогену у повітрі. В Україні на базі хемілюмінесцентного методу аналізу в АО «Украналіт» створена низка автоматичних газоаналізаторів для контролю за забрудненням атмосферного повітря оксидами нітрогену (645 ХЛ 03, 645 ХЛ 04, 645 ХЛ 10), для вимірювання концентрації оксидів нітрогену в відпрацьованих газах автомобілів (344 ХЛ 14), для контролю за нітроген(II) оксидом у відпрацьованих газах теплоелектроцентралей (ГХЛ-1, ГХЛ-201). Присутність SO_2 , H_2S , CO і CO_2 не заважають визначенню оксидів нітрогену у повітрі [9, 10].

Мета роботи. Оскільки якісні хімічні реакції, з допомогою яких можна визначати NO , NO_2 , NH_3 в суміші з іншими газами атмосфери представлені в аналітичній хімії, ми поставили собі за мету вивчити можливість застосування фізико-хімічного методу аналізу (з використанням газоаналізатора) у поєднанні з найбільш характерними хімічними реакціями аналітичної хімії для експрес-виявлення цих речовин у повітрі.

Фізико-хімічні методи виявлення. Нітроген(II) та нітроген(IV) оксиди можна визначати безпосередньо в атмосфері за допомогою автоматичного газоаналізатора «Терміт-5000». Для цього газовою сумішшю, яку треба дослідити на вміст оксидів нітрогену, наповнюють поліетиленову (або гумову) ємність. Цю ємність сполучають спеціальним шлангом з газоаналізатором. Шланг оснащений металевим газовідбірником, в якому вмонтовано термопару. Термопара фіксує температуру газової суміші, що надійшла до газоаналізатора. Газоаналізатор типу «Терміт-5000» оснащено індивідуальними сповіщувачами на кожен газ, що дає змогу селективно виявляти оксиди нітрогену з поміж інших газів. Газоаналізатор типу «Терміт-5000» спроможний селективно визначати в суміші газів такі гази: CO , CO_2 , N_2 , NO , NO_2 , SO_2 , CH_4 , O_2 .

Інформація з визначення NO та NO_2 подається у відносних одиницях з урахуванням відповідних коефіцієнтів (для NO_2 – 2,02, для NO – 1,67). Кінцевий результат виражають у мг/м^3 . Межі вимірювання становлять 0–4000 одиниць, що забезпечує високу чутливість методу.

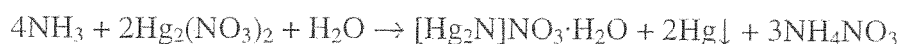
Хімічні методи виявлення. Нітроген(II) та нітроген(IV) оксиди хімічно визначають у формі нітратів і нітритів. Взаємодіючи в атмосфері з водяною парою оксиди нітрогену та сульфур утворюють кислоти, які випадаючи у вигляді кислотних дощів зумовлюють загибель хвойних і плодкових дерев, руйнування конструкцій і будівельних матеріалів, зниження прозорості атмосфери та порушують процеси фотосинтезу і дихання [6]. Присутність мінеральних кислот в атмосфері легко можна встановити за кислотністю середовища. Останнє визначають за допомогою кислотно-основних індикаторів (метиловий-оранжевий, конго-червоний тощо), дія яких заснована на швидкій зміні свого забарвлення в кислому середовищі. Так, при додаванні до дошової води метилового-оранжевого, то його початкове червоне забарвлення при наявності мінеральних кислот переходить в жовте (ділянка переходу відбувається при рН 3,0–4,4), а синьо-фіолетове забарвлення конго-червоного – змінюється на червоне при рН 3,0–5,2. Для орієнтовної ж оцінки рН середовища можна використати універсальний індикаторний папір. Вже після того, як точно встановлено, що атмосферні опади є кислотними, проводять дослідження на наявність аніонів NO_3^- нітратної кислоти.

Наявність нітратної кислоти в атмосферних опадах можна визначати за допомогою реакції з дифеніламіном (з'являється сине забарвлення) чи реакцією з бруцином (червоне забарв-

лення). Втім ці реакції не є специфічними і відповідні забарвлення з'являються також при наявності нітритів, хроматів і деяких інших окиснювачів. Наявність нітратної кислоти високої концентрації можна визначати дією білих вовняних ниток, які при цьому забарвлюються у жовтий колір. При додаванні амоніаку жовтий колір ниток змінюється на оранжевий. Вовну забарвлює в жовтий колір і пікринова кислота, але тільки при кип'ятінні [11]. Аналогічну дію на нітратну кислоту певної концентрації мають білки (теж з'являється жовтий колір, який під дією амоніаку переходить в оранжевий (ксантопротеїнова реакція)) [12].

Виявлення амоніаку в атмосфері ускладнюється тим, що при гнитті об'єктів біологічного походження завжди утворюється певна кількість амоніаку і гідроген сульфїду. Для визначення амоніаку пробу в атмосфері слід брати відразу після здійсненого промислового викиду. Наявність гідроген сульфїду встановлюють за реакцією з розчином плюмбум(II) ацетату (утворюється чорний осад PbS).

Присутність амоніаку в атмосфері можна визначити за допомогою вологого червоного лакмусового папірця, який в присутності NH₃ синіє (заважають луги), та за почорнінням фільтрувального паперу, змоченого розчином меркурій(I) нітрату, внаслідок виділення металеві ртуті:

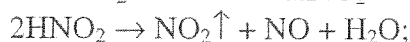


При цьому треба уникати попадання лугів на досліджуваний папір, так як почорніння може відбутися і від дії лугів на Hg₂(NO₃)₂, навіть за відсутності амоніаку:



При дії реактиву Несслера на амоніак виділяється аморфний осад червоно-бурого кольору. Відрізнити йон NO₂⁻ від йону NO₃⁻ можна за допомогою таких реакцій [13]:

а) кислоти розкладають всі нітрити з утворенням бурого газу NO₂



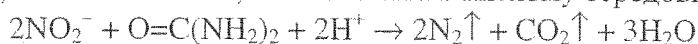
б) калій йодид в кислому середовищі окиснюється нітритами до I₂;

в) розчин калій перманганату в присутності нітритів і кислому середовищі знебарвлюється.

Виявити нітрати в присутності нітритів можна тільки після вилучення нітритів з розчину, оскільки нітрити легко окиснюються до нітратів; тому якщо в розчині присутні значні кількості тільки нітритів, то в цьому розчині майже завжди будуть присутні і йони NO₃⁻. Вилучення йонів NO₂⁻ досягається повільним нагріванням розчину з твердим амоній хлоридом і амоній сульфатом:



Таку саму дію, як і солі амонію, має сечовина в кислому середовищі:



Нітрити також можна виявити за допомогою йодно-крохмального папірця. На такий папірець наносять кілька крапель 1% розчину хлоридної кислоти і досліджуваного розчину; за наявності в розчині нітритів папірець синіє. Для приготування йодно-крохмального папірця невелику кількість картопляного крохмалю змішують з водою і додають в киплячу воду. Непрозорий крохмальний розчин кип'ятять допоки він не стане прозорим. Після вистигання до розчину додають невелику кількість розчину калій йодиду і просочують ним смужки фільтрувального паперу, які згодом висуюють.

Висновки. В результаті поєднання фізико-хімічного методу аналізу, зокрема, з використанням газоаналізатора «Терміт 5000», і найбільш характерних якісних реакцій аналітичної хімії був запропонований швидкий і чутливий експрес-метод контролю за наявністю у забрудненому повітряному басейні дуже токсичних нітрогенумісних речовин антропогенного походження та шкідливих для здоров'я людини продуктів їх перетворення.

Список літератури:

1. Урбанізоване навколишнє середовище: охорона природи та здоров'я людини. – К.: Нац. екол. центр, 1996. – 234 с.
2. **Кучерявий В.П.** Урбоекологія / В. П. Кучерявий. – Львів: Світ, 1999. – 345 с.
3. Закон України «Про охорону атмосферного повітря».
4. Закон України «Про охорону навколишнього середовища».
5. **Тищенко Н.Ф.** Охрана атмосферного воздуха. Расчет содержания вредных веществ и их распределения в воздухе: Справочник / Н. Ф. Тищенко. – М.: Химия, 1991. – 362 с.
6. Экологическая безопасность воздушной среды / Казаченко В.И., Колобашкина Т.В., Пожарова Т.А. и др. – К.: СП ГУАП, СПб, 2003. – 44 с.
7. Екологічний аспект застосування плумбум(IV) тетраетилу в нафтопереробній промисловості / Щербина О. М., Меньшикова О. В., Михалічко Б. М., Щербина І. О. // Пожежна безпека. – 2007, № 11. – С. 67-72.
8. Анализ измерительных схем автоматических хемилюминисцентных газоанализаторов оксидов азота и озона. Технология и конструирование в электронной аппаратуре // Михеева И.Л., Куринный В.К., Таякин В.Ю., Мазыра Л.Д. – 2000, №2. – С. 24-27.
9. Автоматические газоанализаторы загрязнения атмосферного воздуха. Технология и конструирование в электронной аппаратуре // Михеева И.Л., Куринный В.К., Таякин В.Ю., Мазыра Л.Д.. – 2003, №1. – С. 28-31.
10. **Примиский В.Ф.** Хемилюминисцентные газоанализаторы оксидов азота / В. Ф. Примиский // ИКА – Э. – 1989, №1. – С. 22-30.
11. **Крамаренко В.П.** Токсикологічна хімія / В. П. Крамаренко. – К.: Вища школа, 1995.– 423 с.
12. **Шемякин Ф.М.** Аналітична хімія / Ф. М. Шемякин, А. Н. Карпов, А. Н. Брусенцов. – М.: Высшая школа, 1973. – С. 164-165.
13. **Крамаренко В.П.** Хіміко-токсикологічний аналіз / В. П. Крамаренко. – К.: Вища школа, 1982.– 272 с.

А.А. Бедзай¹, О.Н. Щербина, канд. фарм. наук, доцент²

Б.М. Мыхалічко, д-р хим. наук, профессор², И. А. Щербина³

(¹Львовский национальный медицинский университет имени Данила Галицкого

²Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности

³Управление здравоохранения города Львова)

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ВЫЯВЛЕНИЯ ТОКСИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА АНТРОПОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В АТМОСФЕРЕ

Рассмотрено современное состояние воздушного бассейна, негативное влияние техногенной деятельности человека на окружающую среду, источники и пути попадания в атмосферу и вредное действие на здоровье человека азотсодержащих загрязнителей. Рассматривается возможность использования физико-химических методов анализа в сочетании с наиболее характерными химическими реакциями аналитической химии для экспресс-обнаружения токсических соединений азота антропогенного происхождения (NO , NO_2 и NH_3), которые попадают в атмосферу.

Ключевые слова: химия окружающей среды, токсические соединения азота, физико-химические методы анализа, качественные реакции аналитической химии.

*A.O. Bedzay¹, O.M. Shcherbyna, Candidate of Sciences (Pharmacy), Associate Professor²
B.M. Mykhalichko, Doctor of Sciences (Chemistry), Professor², I. O. Shcherbyna³
(¹Lviv National Medical University named after Danylo Galician
²Lviv State University of Vital Activity Safety
³Department of Health, Lviv)*

ANALYTICAL METHODS OF DETECTION IN OF TOXIC COMPOUNDS OF NITRO- GEN OF AN ANTHROPOGENOUS ORIGIN IN THE ATMOSPHERE

The article deals with the modern state of air basin, negative influence of technological activity of the man on the environment, sources and ways of air emission and harmful operation on health of the man nitrogen-bearing pollutions. The possibility of usage of physicochemical methods of the analysis in a combination with the most typical chemical reactions of analytical chemistry for express – detection of toxic compounds of nitrogen of (NO, NO₂ i NH₃) anthropogenous in origin atmosphere emission is considered.

Key words: environment chemistry, toxic compounds of nitrogen, physic-chemical methods of the analysis, qualitative tests of analytical chemistry.

