Oznaczanie różnych form azotu w wodach naturalnych — metody stosowane w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego

Anna Maksymowicz*

Najważniejszym składnikiem środowiska naturalnego jest woda. Codziennie człowiek używa jej do utrzymywania higieny osobistej, do przyrządzania posiłków, do picia, a także w celach przemysłowych. Woda może więc bezpośrednio oddziaływać na organizm człowieka. Z tego wynika, że skład chemiczny i właściwości wody mają zasadnicze znaczenie dla naszego zdrowia i życia.

Wody naturalne (opadowe, powierzchniowe i podziemne) stale znajdują się w cyklu obiegowym w przyrodzie. W swym obiegu spotykają się z różnymi substancjami organicznymi, nieorganicznymi i gazami, które dostają się do wody — rozpuszczają się w niej lub tworzą zawiesiny. Wiele spośród tych substancji, np. różne formy azotu, służy za wskaźniki jakości wód naturalnych.

Związki azotu występujące w wodach pochodzą głównie z rozkładu materiału organicznego. Na wzrost zawartości azotu w wodach naturalnych duży wpływ mają spływy z upraw rolniczych użyźnianych nawozami azotowymi, a także zrzuty ścieków komunalnych i przemysłowych.

W Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego są wykonywane badania wód zawierających różne związki nieorganiczne i organiczne, m.in. przeprowadza się oznaczenia różnych form azotu:

Tab. 1. Porównanie wyników dla próbek oznaczonych dwiema metodami

Zawartość N_{NO3} [mg/l]		Zawartość TOC [mg/l]
HPLC	PASTEL UV	PASTEL UV
3,7	3,5	1,6
2,7	2,4	1,9
3,4	3,1	2,0
4,6	4,5	2,7
3,7	3,3	2,8
14,1	12,3	18,4

Tab. 2. Wyniki kontroli oznaczania zawartości N_{NH4} oraz N_{NH3}

Metoda oznaczenia	Zawartość N_{NH4} [mg/l] (PIG)	Zawartość N_{NH4} [mg/l] (ATEST)
Spektrofotometria (CARY 1E)	0,23	0,23
Spektrofotometria (CARY 1E)	10,7	10,0
Elektroda jonoselektywna	9,8	10,0
Metoda oznaczenia	**Zawartość N_{NO3} [mg/l] (PIG)**	**Zawartość N_{NO3} [mg/l] (ATEST)**
Spektrofotometria (PASTEL UV)	2,5	2,1

1) Azot azotanowy

Oznaczenie azotu azotanowego wykonuje się metodą spektrofotometryczną w nadfiolecie — mierzy się absorbancję próbki wody przy długości fali 220 nm (spektrofotometr PASTEL UV); jednocześnie oznaczamy w próbce (oprócz N_{NO3}) zawartość TOC (całkowity węgiel organiczny) i TSS (drobna zawiesina <0,45 μm). Dzięki zastosowaniu w aparacie metody zwanej *deconvolution method* oznaczenie azotu azotanowego można przeprowadzić nawet przy podwyższonej zawartości związków organicznych w próbce (tab. 1).

2) Azot amonowy oznacza się dwiema metodami:

- indofenolową — jony amonowe reagują z organicznym kompleksem chlorującym w środowisku rozcieńczonego wodorotlenku sodowego, wytwarzając monochloraminę, która w reakcji z tymolem w obecności katalizatora w roztworze buforowym tworzy błękit indofenolowy; intensywność barwy błękitu — proporcjonalna do zawartości amoniaku w próbce — mierzy się spektrofotometrycznie przy długości fali 695 nm (spektrofotometr CARY 1E),
- z zastosowaniem elektrody jonoselektywnej (ORION) — metoda krzywej wzorcowej: najpierw przeprowadza się kalibrację elektrody na serię roztworów standardowych, a następnie mierzy się zawartość N_{NH4} w próbce wody; metodę pomiaru stosuje się do próbek o stężeniu N_{NH4} >0,01 mg/l.

3) Azot azotynowy — azotyny w wodzie są produktem nietrwałym, łatwo utleniają się do azotanów lub amoniaku i z tego powodu oznaczenie ich wykonuje się natychmiast po pobraniu próbki; azotyny reagują z pierwszorzędowymi aminami aromatycznymi w środowisku kwaśnym, tworząc sole diazoniowe, które przez sprzężenie z nukleofilowymi aminami aromatycznymi tworzą barwniki azowe; intensywność barwy związku azowego — proporcjonalna do zawartości azotynów w próbce — mierzy się spektrofotometrycznie przy długości fali 480 nm (fotometr SLANDI LF205).

4) Azot całkowity — stanowi sumę azotu organicznego oraz amonowego, azotanowego i azotynowego. Próbkę poddaje się mineralizacji mikrofalowej w obecności czynnika utleniającego (utlenienie do azotanów), a następnie wykonuje się oznaczenie azotu azotanowego; azotany w środowisku alkalicznym w obecności katalizatora cynkowego redukują się do azotynów; azotyny reagują z pierwszorzędowymi aminami aromatycznymi w środowisku kwaśnym tworząc sole diazoniowe, które przez sprzężenie z nukleofilowymi aminami aromatycznymi przekształcają się w

*Państwowy Instytut Geologiczny, Centralne Laboratorium Chemiczne, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

barwniki azowe; intensywność barwy związku azowego — proporcjonalna do zawartości azotynów w próbce — mierzy się spektrofotometrycznie przy długości fali 522 nm (spektrofotometr CARY 1E).

5) Azot Kjeldahla — stanowi sumę azotu organicznego oraz azotu amonowego; nie obejmuje azotu azotanowego i azotynowego. Próbkę wody poddaje się mineralizacji w stężonym kwasie siarkowym, wobec katalizatora, utworzony amoniak — po zalkalizowaniu próbki — oddestylowuje się, a następnie oznacza spektrofotometrycznie lub elektrodą jonoselektywną (patrz: azot amonowy).

Prawidłowość oznaczeń wykonywanych w Centralnym Laboratorium Chemicznym jest systematycznie sprawdzana poprzez udział w porównaniach międzynarodowych oraz stosowanie materiałów referencyjnych.