

KONTROLA ANALITYCZNA ROZTWORÓW  
ABSORPCYJNYCH ZAWIERAJĄCYCH HYDRAZYNĘ  
W CHELATOWEJ METODZIE WSPÓLNEGO USUWANIA  
TLENKÓW AZOTU I SIARKI

BARBARA DZIECHCIARCZYK

Institut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie, 41-819 Zabrze

**Komunikat**

Keywords: analysis, method of  $\text{Fe}^{2+}$  determination, method of hydrazine determination.

ANALYTICAL MONITORING OF ABSORPTION SOLUTIONS  
WITH HYDRAZINE ADDED OF THE CHELATE METHOD  
OF SIMULTANEOUS REMOVAL OF SULFUR  
AND NITROGEN OXIDES

Concentrations of iron(II) and hydrazine in the absorption solutions are very important control parameters of the title process. Providing the analytical procedures for determination of the  $\text{Fe}^{2+}$  and hydrazine concentrations in the water system of:  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}$ , sulphite, bisulphate and partly complexed nitrogen oxide are the main goals of this paper. Those procedures were necessary for kinetic investigations of iron ions transformations during NO absorption in the  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$  and sulphite solution with hydrazine added.

Having regard to the fact that the absorption solutions contain: nitrogen oxide, EDTA, hydrazine, sulphite and iron(III) ions, and the o-phenanthroline colorimetry for determination of  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations were improved. Two spectrophotometric method of hydrazine concentration determination: (1) with molybdenum phosphoric acid, (2) with 4-dimethylaminobenzaldehyde, were tested. It was found that the last method could be employed for analytical control of tested solutions. The detailed procedure was described.

Streszczenie

Stężenie jonów żelaza(II) i hydrazyny w tytułowych roztworach absorpcyjnych jest ważnym parametrem, umożliwiającym sterowanie procesem wspólnego usuwania tlenków azotu i siarki.

W pracy przedstawiono metody oznaczania stężenia jonów żelaza dwuwartościowego i hydrazyny w układzie zawierającym chelatowe związki żelaza(II) i (III), siarczyn i wodorosiarczyn

sodu oraz częściowo skompleksowany tlenek azotu. Stosowane metody analityczne miały umożliwić prowadzenie badań kinetyki przemian  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$  do  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}$  w procesie absorpcji tlenu azotu (dezaktywacja roztworu absorpcyjnego) oraz redukcji  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$  w obecności hydrazyny (regeneracja). Wybrano metody spektrofotometryczne (VIS).

Stężenia jonów żelaza(II) oznaczano metodą o-fenantrolinową, w której wprowadzono modyfikacje związane z obecnością tlenu azotu, jonów  $\text{Fe}^{3+}$ , kwasu etylenodiaminotetraoctowego, siarczynów oraz hydrazyny.

Oznaczanie hydrazyny w roztworach absorpcyjnych zostało przebadane dla dwóch metod spektrofotometrycznych: (1) z kwasem fosfomolibdenowym, oraz (2) z 4-dwumetyloaminobenzaldehydem. Stwierdzono, że metoda (2) może być stosowana do kontroli analitycznej badanych roztworów. Opracowano szczegółową procedurę analityczną.

## WSTĘP

Jednym z podstawowych problemów ekologicznych, związanych szczególnie ze spalaniem paliw konwencjonalnych, jest wysoka emisja tlenków siarki i azotu do atmosfery. Dlatego też nieustannie trwają poszukiwania nowych i coraz tańszych metod usuwania tlenków siarki i azotu ze spalin.

Wielu autorów reprezentuje pogląd, że należy poszukiwać takiej metody usuwania  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_x$  z gazów odlotowych powstających po spalaniu paliw, która byłaby realizowana w jednym urządzeniu – absorberze lub adsorberze. Jedną z takich propozycji jest chelatowa metoda jednoczesnego usuwania tlenków siarki i azotu. Wykorzystuje ona własność roztworu wodnego  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}$ , kompleksowego związku jonu żelaza dwuwartościowego z ligandem L, np. kwasem etylenodiaminotetraoctowym lub nitylotrójoctowym, oraz  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  do absorpcji zarówno  $\text{SO}_2$ , jak i  $\text{NO}$ . W literaturze przyjęto nazywać ten sposób wspólnej absorpcji metodą chelatową.

Skutkiem ubocznym reakcji chemicznych, przebiegających podczas absorpcji tlenu azotu w roztworach  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$ , jest dezaktywacja roztworu absorpcyjnego, polegająca na utlenieniu  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$  do  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}$ , który nie posiada zdolności przyłączania tlenu azotu. Powoduje to konieczność ciągłej regeneracji roztworów poabsorpcyjnych, związanej z redukcją  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}$  do  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$ .

W Instytucie Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrze pod koniec lat osiemdziesiątych rozpoczęto badania procesu absorpcji tlenu azotu w roztworach  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$ . Przedmiotem badań było wyznaczenie optymalnych warunków absorpcji  $\text{NO}$  w roztworze kompleksu  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$  oraz próby regeneracji zdezaktywowanych roztworów absorpcyjnych. Jednym z przebadanych reduktorów w układzie absorpcji tlenków azotu roztworami chelatów żelaza(II) oraz ich regeneracji jest hydrazyna.

Badania kinetyki reakcji przemian jonów  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  w fazie ciekłej podczas procesu absorpcji  $\text{NO}$  w roztworach  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$  oraz ich redukcji hydrazyną wymagały precyzyjnej kontroli analitycznej stężeń  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Roztwory absorpcyjne zawierały również: siarczyn sodu w znacznym nadmiarze, kwas siarkowy i wodorotlenek sodu stosowane do ustalania założonych wartości pH oraz rozpuszczony i częściowo skompleksowany tlenek azotu.

Dlatego też wszystkie powszechnie znane metody analizy oparte na metodach red-ox oraz na oznaczeniach acydymetrycznych należało już na wstępie odrzucić.

Próbie opracowania metod analizy jonów żelaza dwu- i trójwartościowego w technologicznych roztworach absorbujących tlenek azotu, zawierających sole kwasu etylenodiaminotetraoctowego, podjęto w Instytucie pod koniec lat osiemdziesiątych. Wyniki tych prac zostały opublikowane [1]. Badane wówczas roztwory absorpcyjne nie zawierały hydrazyny, stosowane stężenia kompleksów  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$  były dość wysokie (0,02 M ÷ 0,1 M), a ilości roztworów pobieranych do analiz miareczkowych nie miały wpływu na przebieg badań w skali wielkolaboratoryjnej.

Badanie kinetyki procesu związane jest z częstym pobieraniem próbek fazy ciekłej. Z tego względu ilości roztworu pobierane do analizy musiały być jak najmniejsze, co spowodowało wyeliminowanie analiz klasycznych, np. miareczkowych. Dlatego zdecydowano się stosować metody analizy spektrofotometrycznej (VIS) wykorzystujące reakcje barwne.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

a) **Aparatura:** wszystkie pomiary absorbancji wykonano stosując spektrofotometr dwuwiązkowy UV-VIS firmy Perkin-Elmer model 200 i kuwety kwarcowe grubości 1, 2 i 10 mm. Stosowano pipety i mikropipety HTL.

b) **Stosowane substancje:**

- 1) żelazowo-amonowy siarczan  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,
- 2) żelazowo-amonowy siarczan  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,
- 3) sól dwusodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- 4) 1,10-fenanroliny chlorowodorek  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,
- 5) octan amonu  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ,
- 6) siarczyn sodu  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,
- 7) kwas fosfomolibdenowy ( $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ),
- 8) 4-dwumetyloaminobenzaldehyd  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$ ,
- 9) hydrazyna  $\text{N}_2\text{H}_4$ .

Woda używana do sporządzania roztworów była świeżo redestylowana lub gotowana przez pół godziny, a następnie przez pół godziny przedmuchiwana argonem. Wszystkie roztwory także przedmuchiowano argonem. Wszystkie stosowane odczynniki miały czystość cz.d.a.

Obliczenia i statystyka błędów krzywych wzorcowych wykonana jest w programie Graf4win/Windows95.

### OZNACZENIA STĘŻEŃ JONÓW $\text{Fe}^{2+}$ .

Stężenie jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w roztworach absorpcyjnych analizowano metodą spektrofotometryczną (VIS) z użyciem o-fenantroliny, dającej z jonami  $\text{Fe}^{2+}$  barwny związek kompleksowy, ferrioinę. Ze względu na warunki ilościowego



powstawania ferroiny reakcję prowadzono w środowisku  $\text{pH} = 5,6$ , buforowanym buforem octanowym. Molowy współczynnik absorpcji ferroiny wynosi  $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^4$ , a maksimum absorbancji występuje przy długości fali  $\lambda = 512 \text{ nm}$ . Metodę tę, powszechnie stosowaną do oznaczania niskich stężeń żelaza [6], wybrano na podstawie wcześniejszych badań i doświadczeń [1–3, 8, 9]. Wymagała ona jednak licznych modyfikacji związanych z:

- a) ilościowym usunięciem tlenków azotu z roztworu,
- b) rozkładem siarczynu sodu,
- c) wyeliminowaniem błędu systematycznego, związanego z obecnością EDTA w roztworze,
- d) określeniem i wyeliminowaniem wpływu obecności  $\text{N}_2\text{H}_4$  na wyniki oznaczeń.

Tlenek azotu rozpuszczony i skompleksowany w roztworze absorpcyjnym powoduje jego ciemnozielone zabarwienie, co uniemożliwia prawidłowe wykonanie analizy. Stwierdzono, że można go usunąć ilościowo poprzez zakwaszenie i ogrzanie próbki. W tym celu próbkę roztworu o objętości  $0,25 \div 1,0 \text{ cm}^3$  (w zależności od stężenia) wprowadzano do kolby miarowej o pojemności  $50 \text{ cm}^3$ , zawierającej  $2 \text{ cm}^3$  stężonego kwasu siarkowego i następnie silnie wytrząsano (przez 1 minutę) do całkowitego odbarwienia. Z gorącego i silnie kwaśnego roztworu tlenki azotu desorbowały ilościowo. Następnie dodawano o-fenantrolinę, roztwór alkalizowano  $10 \text{ M}$  wodorotlenkiem sodu do  $\text{pH}$  około 5 i buforowano zgodnie z klasyczną procedurą [6].

Wytrząsanie próbki ze stężonym kwasem siarkowym powoduje również ilościowy rozkład siarczynu sodu z wydzieleniem gazowego  $\text{SO}_2$ . Obecna w roztworze hydrazyna przechodzi natomiast w siarczan hydrazyny.

Jony  $\text{Fe}^{2+}$  tworzą z kwasem etylenodiaminotetraoctowym (EDTA) trwałe związki kompleksowe, nie ulegające całkowitemu rozpadowi w zasadzie w całym zakresie  $\text{pH}$ . Najniższa trwałość kompleksu  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$  ma miejsce w środowisku kwaśnym – poniżej  $\text{pH}$  3 kompleks  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$  rozpada się i wytrąca się kwas etylenodiaminotetraoctowy, bardzo słabo rozpuszczalny w środowisku kwaśnym. Natomiast brak jest osadu wodorotlenku żelazawego podczas alkalizacji roztworów absorpcyjnych do wartości nawet powyżej  $\text{pH}$  11, co świadczy o trwałości kompleksu w środowisku alkalicznym. Dla wartości pośrednich pewna część kompleksu rozpada się i proces ten jest zależny od wartości  $\text{pH}$ . Ponieważ analizę wykonuje się w środowisku buforowanym, przy stałym  $\text{pH} = 5,6$ , dlatego też błąd związany z niepełnym rozpadem kompleksu  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$  można wyeliminować przez sporządzenie krzywej wzorcowej z mianowanego roztworu  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$ , zawierającego 10% nadmiar EDTA w stosunku do  $\text{Fe}^{2+}$ , jak w roztworach absorpcyjnych. Postępowanie przy sporządzaniu krzywej wzorcowej jest analogiczne do wyżej omówionego: zakwaszenie, dodanie o-fenantroliny, alkalizacja wodorotlenkiem sodowym, zbuforowanie. Roztwór wzorcowy stosowany do sporządzenia krzywej wzorcowej cały czas przedmuchiwany jest argonem, co zapobiega jego utlenieniu.

W celu określenia wpływu  $N_2H_4$  na wyniki oznaczenia jonu  $Fe^{2+}$  wykonano dwie krzywe wzorcowe zależności absorbancji od stężenia jonów  $Fe^{2+}$  – pierwszą dla roztworu zawierającego kompleks  $Fe^{II}EDTA$  z dodatkiem siarczynu sodu w 3-krotnym nadmiarze oraz drugą – z roztworu  $Fe^{II}EDTA$ , siarczynu sodu w 3-krotnym nadmiarze i hydrazyny w 10-krotnym nadmiarze w stosunku do jonów  $Fe^{2+}$ . Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 1. Obecność hydrazyny (a właściwie siarczanu hydrazyny powstającego w toku oznaczenia), której stężenie 10-krotnie przewyższa stężenie żelaza, powoduje nieznaczne podwyższenie wartości absorbancji (poniżej 2% dla całego badanego zakresu stężeń  $Fe^{2+}$ ) w stosunku do próbek bez tego związku. Na obserwowane różnice wielkości absorbancji próbek bez hydrazyny i z hydrazyną wpływała również czułość spektrofotometru, wynosząca  $a \pm 0,002A$  oraz dokładność odpipetowania roztworów. Biorąc powyższe pod uwagę przyjęto, że wpływ obecności hydrazyny na oznaczanie  $Fe^{2+}$  jest do pominięcia.

Tabela 1. Wpływ  $N_2H_4$  na wartości absorbancji w o-fenantrolinowej metodzie oznaczania jonu  $Fe^{2+}$  ( $\lambda = 512$  nm, grubość warstwy  $d = 1$  mm)

Influence of  $N_2H_4$  for the absorbancy values of the o-fenantroline method of  $Fe^{2+}$  ion determination ( $\lambda = 512$  nm, thickness of layer  $d = 1$  mm)

Lp. No.	[ $Fe^{II}EDTA$ ] [M]	Absorbancja Absorbancy		Błąd Error %
		[ $N_2H_4$ ]/[ $Fe^{II}EDTA$ ]		
		0	10	
1	0,005	0,128	0,129	0,78
2	0,010	0,234	0,236	0,85
3	0,020	0,455	0,458	0,66
4	0,030	0,641	0,650	1,40
5	0,040	0,806	0,817	1,36
6	0,050	0,936	0,945	0,96

Krzywa wzorcowa opisana jest poniższym równaniem:

$$[Fe^{2+}] = 0,054483 \cdot A - 0,0032242,$$

dla  $[N_2H_4]/[Fe^{2+}] = 0$ , lub równaniem:

$$[Fe^{2+}] = 0,05380 \cdot A - 0,03173,$$

dla  $[N_2H_4]/[Fe^{2+}] = 10$ . Stężenie  $Fe^{2+}$  wyrażone w M, A – absorbancja.

Stwierdzono, że pełne rozwinięcie barwy kompleksu o-fenantroliny z jonami  $Fe^{2+}$  następuje po upływie około 1 godziny od wykonania oznaczenia i utrzymuje się wiele godzin dając stałe wielkości absorbancji, co umożliwia analizę spektrofotometryczną po zakończeniu pomiarów.



## OZNACZANIE STĘŻEŃ HYDRAZYNY

Przeanalizowano pod kątem przydatności dla badanego układu dwie spektrofotometryczne metody oznaczania niskich stężeń hydrazyny, z użyciem: (1) kwasu fosfomolibdenowego ( $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 24 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), (2) 4-dwumetyloaminobenzaldehydu  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$  jako substancji barwiącej. Pierwsza stosowana jest do oznaczania hydrazyny w ściekach przemysłowych w obecności związków siarki, azotu, żelaza i wielu innych zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych [5].

Drugą z metod stosuje się do oznaczania hydrazyny w powietrzu [7], oraz śladowych ilości  $\text{N}_2\text{H}_4$  w wodzie [4]. Autorzy cytowanych prac zamieścili wyniki szczegółowych badań dotyczących wpływu kilkudziesięciu substancji na przebieg oznaczeń, z których wynika, iż metoda ta jest selektywna w stosunku do hydrazyny.

W metodzie (1) zakres stężeń  $\text{N}_2\text{H}_4$  objętych krzywą wzorcową umożliwił bezpośrednią analizę roztworów absorpcyjnych (przy użyciu kuwet o grubości 2 mm i próbek o objętości  $0,1 \div 0,5 \text{ cm}^3$ ).

W metodzie (2), istotnym utrudnieniem wydawał się zakres stężeń, o dwa rzędy niższy, niż w badanych roztworach absorpcyjnych, nawet przy pobieraniu próbek o objętości równej  $0,1 \text{ cm}^3$  i stosowaniu kuwet o 1 mm grubości.

(1) Analiza ilościowa hydrazyny z zastosowaniem kwasu fosfomolibdenowego

Roztwory wzorcowe zawierały 4 mg  $\text{N}_2\text{H}_4$  w  $1 \text{ cm}^3$  (0,125 M), co odpowiada początkowemu stężeniu hydrazyny w roztworach absorpcyjnych. Stosując się szczegółowo do przepisu podanego w literaturze [5], wykonano serię krzywych wzorcowych dla hydrazyny w obecności kompleksów  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$ , dla stężeń żelaza:  $[\text{Fe}^{2+}] = 0$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,025 \text{ M}$  i  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05 \text{ M}$  (początkowe stężenie żelaza w większości badanych roztworów absorpcyjnych) oraz  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ M}$  (maksymalne stężenie  $\text{Fe}^{2+}$  w roztworach absorpcyjnych).

Wszystkie krzywe wykonano z roztworów zawierających EDTA w 10% nadmiarze w stosunku do żelaza oraz siarczyn sodu w 3-krotnym nadmiarze. Absorbancję odczytywano po czasie  $\tau = 20$  minut, przy długości fali  $\lambda = 700 \text{ nm}$ , w kuwetach o grubości  $d = 2 \text{ mm}$ .

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2. Wynika z nich, że wpływ obecności jonów  $\text{Fe}^{2+}$  na absorbancję jest znaczny, dla małych stężeń hydrazyny powoduje podwyższenie wyników o 100 i więcej procent. Przy tak znacznym wpływie obecności jonów  $\text{Fe}^{2+}$  na wyniki oznaczeń hydrazyny omawianą metodę analizy uznano za nieprzydatną w kontroli analitycznej roztworów absorpcyjnych.

Krzywe wzorcowe opisano równaniami matematycznymi przedstawiającymi zależność ilości hydrazyny w próbce –  $\mu\text{g N}_2\text{H}_4$  – od absorbancji dla różnych stężeń  $\text{Fe}^{2+}$ :

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,0 \text{ M}; [\text{N}_2\text{H}_4] = 2046,50 \text{ A} - 83,623;$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,025 \text{ M}; [\text{N}_2\text{H}_4] = 2008,46 \text{ A} - 140,425;$$

Tabela 2. Wpływ jonów  $\text{Fe}^{2+}$  na oznaczenia hydrazyny metodą spektrofotometryczną z kwasem fosforomolibdenowym ( $\lambda = 700 \text{ nm}$ , grubość warstwy  $d = 2 \text{ mm}$ )Influence of  $\text{Fe}^{2+}$  ions for  $\text{N}_2\text{H}_4$  determination by the spectrophotometric method with molybdenum phosphoric acid ( $\lambda = 700 \text{ nm}$ , thickness of layer  $d = 2 \text{ mm}$ )

Lp. No.	[ $\text{N}_2\text{H}_4$ ], $\mu\text{g}$	Absorbancja Absorbancy			
		[ $\text{Fe}^{2+}$ ], M			
		0,00	0,025	0,050	0,100
1	0	0,000	0,035	0,096	0,198
2	200	0,130	0,158	0,215	0,320
3	500	0,304	0,334	0,387	0,484
4	700	0,410	0,444	0,489	0,575
5	1000	0,571	0,602	0,646	0,726
6	1500	0,790	0,855	0,853	0,915
7	2000	0,964	0,999	1,020	1,077

[ $\text{Fe}^{2+}$ ] = 0,050 M; [ $\text{N}_2\text{H}_4$ ] = 2128,05 A – 283,792;[ $\text{Fe}^{2+}$ ] = 0,100 M; [ $\text{N}_2\text{H}_4$ ] = 2252,05 A – 538,936,gdzie [ $\text{N}_2\text{H}_4$ ] – ilość hydrazyny w próbce wyrażona w mikrogramach, A – absorbancja.

## (2) Analiza spektrofotometryczna hydrazyny z użyciem 4-dwumetyloaminobenzaldehydu

Przebadanie metody polegało na określeniu: 1) wpływu obecności jonów  $\text{Fe}^{2+}$ , EDTA i siarczynu sodu na przebieg oznaczeń; 2) stężenia 4-dwumetyloaminobenzaldehydu w próbkach dla otrzymania stabilnej absorbancji (doniesienia literaturowe podawały różne dane, podkreślając, iż parametr ten jest istotny); 3) stabilności absorbancji w czasie, co pozwoliłoby dokonywać jej odczytu po zakończeniu pomiaru; 4) możliwości zastosowania mikropipet do poboru próbek w celu uniknięcia rozcieńczania roztworów absorpcyjnych.

Roztwory wzorcowe zawierały  $30 \mu\text{g N}_2\text{H}_4/\text{cm}^3$  (0,00094 M), co stanowi około 0,01 stężenia roztworów absorpcyjnych.

### WPLYW STĘŻENIA 4-DWUMETYLOAMINOBENZALDEHYDU NA OZNACZENIE HYDRAZyny

Do 5 kolb miarowych pojemności  $50 \text{ cm}^3$  dodano po  $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  8%, po  $1 \text{ cm}^3$  roztworu wzorcowego hydrazyny ( $30 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) oraz różne ilości 5% alkoholowego roztworu 4-dwumetyloaminobenzaldehydu. Odczytano absorbancję próbek po 20 minutach przy długości fali  $\lambda = 455 \text{ nm}$  i grubości  $d = 2 \text{ mm}$ . Wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Z tabeli tej wynika, że powyżej  $200 \mu\text{g}$  benzaldehydu absorbancja stabilizuje się i dalsze podnoszenie jego stężenia jest już zbędne, zwłaszcza uwzględniając koszt odczynnika. W dalszych analizach do kolb pojemności  $50 \text{ cm}^3$  dodawano po  $4 \text{ cm}^3$  5% alkoholowego roztworu 4-dwumetyloaminobenzaldehydu, co odpowiada  $200 \mu\text{g}$ .

Tabela 3. Wpływ 4-dwumetyloaminobenzaldehydu na wartości absorbancji próbek przy stałym stężeniu  $N_2H_4$  ( $\lambda = 455$  nm, grubość warstwy  $d = 2$  mm)Influence of 4-dimethylaminobenzaldehyde for the absorbancy values at the constant  $N_2H_4$  concentration ( $\lambda = 455$  nm, thickness of layer  $d = 2$  mm)

Lp. No.	$[N_2H_4]$ $\mu g/50\text{ cm}^3$	4-dwumetyloaminobenzaldehyd $\mu g/50\text{ cm}^3$	Absorbancja Absorbancy
1	30,0	50	0,175
2	30,0	100	0,256
3	30,0	200	0,298
4	30,0	400	0,297
5	30,0	500	0,299

WPLYW OBECNOŚCI KOMPLEKSU  $Fe^{II}EDTA$  I SIARCZYNU SODU  
NA OZNACZANIE HYDRAZYNY

Sporządzono kompleks  $Fe^{II}EDTA + SO_3^{2-}$  o stężeniu:  $[Fe^{2+}] = 0,05$  M,  $[EDTA] = 0,055$  M,  $[SO_3^{2-}] = 0,15$  M, a więc taki, jak roztwory absorpcyjne w większości serii pomiarowych. Kompleks rozcieńczono 100-krotnie w obecności argonu i wprowadzano różne jego ilości (stosując 3-, 10- i 40-krotny nadmiar w stosunku do  $[N_2H_4]$ ) do kolb miarowych pojemności  $50\text{ cm}^3$ , zawierających po  $10\text{ cm}^3$  8%  $H_2SO_4$  i po  $30\text{ }\mu g$   $N_2H_4$ . Następnie dodano do każdej z nich po  $4\text{ cm}^3$  5% roztworu 4-dwumetyloaminobenzaldehydu ( $200\text{ }\mu g$ ) i po 20 minutach odczytano absorbancję przy długości fali  $\lambda = 455$  nm i grubości warstwy  $d = 2$  mm. Wyniki podano w tabeli 4. Wynika z niej, że obecność związku kompleksowego  $Fe^{II}EDTA$  i siarczynu sodu nie ma wpływu na absorbancję próbek hydrazyny w zakresie od 0 do 40-krotnego nadmiaru.

Uznając otrzymane uprzednio wyniki za zadowalające, wykonano krzywą wzorcową zależności stężenia hydrazyny od absorbancji. Do kolb miarowych o pojemności  $50\text{ cm}^3$  dodawano po  $10\text{ cm}^3$  8%  $H_2SO_4$ , odpowiednie ilości roztworu wzorcowego siarczanu hydrazyny oraz po  $4\text{ cm}^3$  5% alkoholowego roztworu 4-dwumetyloaminobenzaldehydu ( $200\text{ }\mu g$ ). Kolby uzupełniano wodą

Tabela 4. Wpływ jonów  $Fe^{2+}$ , EDTA i siarczynu sodowego na wielkości absorbancji w spektrofotometrycznej metodzie oznaczania hydrazyny z zastosowaniem 4-dwumetyloaminobenzaldehydu ( $\lambda = 455$  nm, grubość warstwy  $d = 2$  mm)Influence of  $Fe^{2+}$  ions, EDTA and sodium sulfite for the absorbancy values of the spectrophotometric method of  $N_2H_4$  determination with 4-dimethylaminobenzaldehyde ( $\lambda = 455$  nm, thickness of layer  $d = 2$  mm)

$[N_2H_4]$ $\mu g/50\text{ cm}^3$	Absorbancja Absorbancy			
	$[Fe^{II}EDTA + SO_3^{2-}]/[N_2H_4]$			
	0	3:1	10:1	40:1
30,0	0,295	0,297	0,294	0,296



dejonizowaną i odczytywano absorbancję po 20 minutach, 1 godzinie i 2,5 godzinach, przy długości fali  $\lambda = 455$  nm i grubości warstwy  $d = 2$  mm. Wyniki przedstawiono w tabeli 5. Jak wynika z tej tabeli, odczyty absorbancji próbek, zarówno po zalecanym przez autorów [4, 7] czasie, jak i po czasie 2,5 h są identyczne, co umożliwi odczyty absorbancji po ukończeniu pomiarów.

Tabela 5. Krzywa wzorcowa  $[\text{N}_2\text{H}_4]$  w spektrofotometrycznej metodzie analizy z zastosowaniem 4-dwumetyloaminobenzaldehydu ( $\lambda = 455$  nm, grubość warstwy  $d = 2$  mm)

Calibration curve of  $[\text{N}_2\text{H}_4]$  of the spectrophotometric method with 4-dimethylaminobenzaldehyde ( $\lambda = 455$  nm, thickness of layer  $d = 2$  mm)

Lp. No.	$[\text{N}_2\text{H}_4]$ $\mu\text{g}/50\text{ cm}^3$	Absorbancja Absorbancji		
		$\tau = 20$ s	$\tau = 1$ h	$\tau = 2,5$ h
1	0	0,00	0,00	0,00
2	10	0,118	0,104	0,103
3	20	0,203	0,204	—
4	30	0,302	0,300	—
5	40	0,383	0,382	0,380
6	50	0,464	0,462	—
7	60	0,544	0,542	—
8	70	0,622	0,615	0,617
9	80	0,691	0,685	0,685
10	90	0,765	0,756	0,755
11	100	0,833	0,835	0,832

Uzyskaną krzywą wzorcową opisano równaniem:

$$[\text{N}_2\text{H}_4] = 125,102 \cdot A - 6,1122,$$

gdzie:  $[\text{N}_2\text{H}_4]$  — stężenie hydrazyny w  $\mu\text{g}/50\text{ cm}^3$ , A — wielkość absorbancji.

Aby uniknąć konieczności rozcieńczania roztworów absorpcyjnych, w których wyjściowe stężenie hydrazyny wynosiło 0,125 M ( $4000\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ), wykonano próby użycia mikropipet automatycznych HTL, model V3, FE-20, zasysających objętość  $0,020\text{ cm}^3$ . Wykonano trzy identyczne analizy roztworu wzorcowego hydrazyny i porównano absorbancję z jej wartością dla próbki roztworu rozcieńczonego 10-krotnie. Uzyskane wyniki były zaniżone, a ich rozrzut zbyt duży, dlatego możliwość tę odrzucono. Pobierano próbki roztworów absorpcyjnych o objętości  $1\text{ cm}^3$ , rozcieńczano 100-krotnie i do analizy brano  $1 \div 5\text{ cm}^3$  w zależności od aktualnego stężenia hydrazyny.

## PODSUMOWANIE

1. Przedstawione w opracowaniu metody analityczne pozwalają na kontrolę zmian stężeń jonów  $\text{Fe}^{2+}$  i hydrazyny w procesie absorpcji tlenu azotu roztworami chelatów żelaza zawierających siarczyny sodu i hydrazynę.

2. Do oznaczeń jonów  $Fe^{2+}$  wytypowano metodę spektrofotometryczną z zastosowaniem o-fenantroliny, wprowadzając niezbędne modyfikacje. Określono sposób prowadzenia analiz. Wykonano krzywą wzorcową.

3. Do oznaczeń hydrazyny przebadano dwie metody spektrofotometryczne: a) z kwasem fosfomolibdenowym, b) z 4-dwumetyloaminobenzaldehydem. Metoda a) okazała się nieprzydatna w badanym układzie. Metoda b) pozwoliła uzyskać zadowalające rezultaty. Dla metody tej opracowano szczegółową procedurę analityczną i wykonano krzywą wzorcową.

Niewielka ilość roztworu pobieranego każdorazowo do analizy ( $1 \div 2$ )  $cm^3$  oraz możliwość wykonania oznaczenia spektrofotometrycznego po dwóch godzinach od momentu poboru próbek pozwala śledzić przebieg utlenienia jonów żelaza i ubytku hydrazyny podczas badania kinetyki procesu absorpcji tlenków azotu w roztworach chelatów żelaza w reaktorze laboratoryjnym.

## LITERATURA

- [1] Bistróń S., B. Dziechciarczyk: *Jednoczesne usuwanie tlenków azotu i siarki roztworami związków chelatowych* (w języku rosyjskim), *Zaszczyta Atmosfery*, **2**, 176–179 (1987).
- [2] Bistróń S., B. Dziechciarczyk: *Oznaczanie żelaza(II) i żelaza(III) w roztworach kompleksów kwasu etylenodiaminotetraoctowego i tlenku azotu*, *Chemia Analityczna*, **36** (1), 571–578 (1991).
- [3] Bistróń S., B. Dziechciarczyk, T. Suchecki: *Redukcja  $Fe^{3+}$  EDTA hydrazyną*, *Arch. Ochr. Środ.*, **1**, 201–204 (1992).
- [4] Freier R., G. Resch: *Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Hydrazinkonzentrationen im Wasser*, *Z. Anal. Chem.*, **149**, 177–181 (1956).
- [5] Hermanowicz W., W. Dożańska, J. Dojlido, B. Koziorowski: *Fizyczno-chemiczne badania wody i ścieków*, Arkady, 1976.
- [6] Minczewski J., Z. Marczenko: *Chemia analityczna*, t. III, PWN, 1980.
- [7] Pilz W., E. Stelzl: *Spezielle analytisch Methoden für die Arbeitsmedizin und Industriehygiene*, *Z. Analyt. Chem.*, **219**, 416–424 (1966).
- [8] Suchecki T., B. Dziechciarczyk, E. Strzelecka-Jastrząb: *Jednoczesne usuwanie tlenków siarki i azotu poprzez absorpcję w wodnym roztworze  $Fe^{2+}$  EDTA +  $Na_2SO_3$  +  $N_2H_4$* , Projekt badawczy KBN nr 4 4041 92 03, 1992–1993.
- [9] Suchecki T.T., B. Dziechciarczyk, H. Kumazawa: *Przemiany jonów żelaza podczas absorpcji NO w wodnych roztworach  $Fe^{II}$  EDTA  $Na_2SO_3$* , [w mat.:] *Teoria i Praktyka Ochrony Powietrza – I Międzynarodowa Konferencja Naukowa*, Zabrze–Ustroń 11–13 czerwca 1996, 691–739, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze 1996.