

# Unele aprecieri asupra metodelor de analiză a ionilor de $\text{NH}_4^+$ și $\text{SO}_4^{2-}$ în precipitațiile sub formă de zăpadă

**Ing. chim. Carmen Iacoban**

Stațiunea Experimentală  
de Cultura Molidului  
Câmpulung Moldovenesc

Termenul de "depuneri atmosferice" cuprinde toate procesele care conduc la depunerea unei anumite cantități dintr-un element conținut în aerosoli, ape de precipitații sau compuși gazoși pe o suprafață receptoare, care este, în cazul ecosistemului forestier, partea aeriană a arborilor (ramuri, frunze sau ace), vegetația ierboasă și solul forestier.

Depunerile atmosferice pot fi împărțite în depuneri umede și depuneri uscate. Primul tip este mai important, având în vedere sursele de poluare a aerului și este de obicei răspunzător pentru orice daune provocate plantelor. Cu toate acestea și depunerile uscate pot avea un rol important și nu trebuie ignorate.

Dinamica declinului pădurilor în diferite zone, absența dăunătorilor clasici și rezultatele cercetărilor tip cauză-efect au condus la diferite ipoteze care implică transportul poluanților peste granițe ca pe un factor adiacent și uneori chiar determinant. De aceea, s-a impus lansarea unui Program internațional de cooperare pentru evaluarea și monitorizarea efectelor poluării aerului asupra pădurilor. La nivel european, acest program a fost lansat în 1977.

Experiența de până acum a arătat că măsurătorile trebuie standardizate, astfel încât să se obțină date comparabile, care să permită folosirea aceluiași model de calcul și a evaluării statistice.

În acest scop, s-a publicat un "Manual de recoltare și analize chimice a probelor", elaborat de Institutul norvegian de cercetare a aerului (NILU).

Pentru participarea țării noastre la acest program de cooperare, s-a repus în funcțiune și dotat cu aparatură modernă laboratorul de chimie al Stațiunii ICAS Câmpulung Moldovenesc.

Metodele de analiză folosite sunt preluate de la Institutul de cercetare și inginerie a mediului București, fiind recomandate de Organizația meteorologică mondială (OMM). Unele dintre ele coincid cu metodele prezentate în "Manualul de recoltare și analize chimice a probelor" (NILU).

În lucrarea de față sunt prezentate rezultatele obținute la analiza ionilor  $\text{NH}_4^+$  și  $\text{SO}_4^{2-}$ , în precipitațiile sub formă de zăpadă, în perioada noiembrie-decembrie 1995.

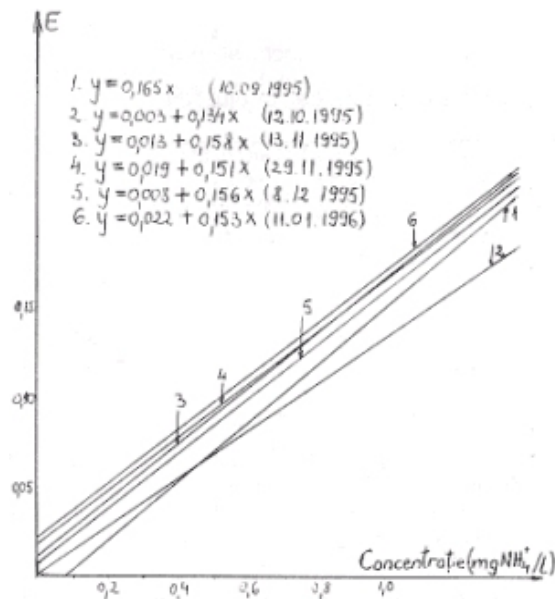
## 1. Determinarea amoniului ( $\text{NH}_4^+$ )

Metoda folosită este preluată de la ICIM București și constă în analiza spectrofotometrică a combinației complexe rezultate în urma tratării probei de precipitații cu tartrat dublu de sodiu și potasiu și reactiv Nessler.

Reactivii folosiți sunt produși în țară, ceea ce determină un preț de cost redus al analizei. Doar pentru etalonare s-a folosit clorură de amoniu din import (FLUKA).

Curbele de etalonare sunt prezentate în figura 1. Curba 1 s-a obținut folosind fotocolorimetrul Dr. Lange, model VII, având cuve de sticlă cu volum de 100 ml. Celelalte curbe s-au obținut pe spectrofotometrul Jenway model 6100, cu cuve din plastic, de 1 cm grosime ( $\lambda = 420$  nm). Coeficienții de corelație sunt cuprinși între 0,995 și 998.

Ultimele 4 curbe (3-6) au pante foarte apropiate, cuprinse între 0,153 și 0,158.



**Fig. 1** Extincția funcție de concentrația ionului amoniu

Pentru probele de zăpadă din tabelul 1, s-au făcut câte trei determinări ale concentrației ionului amoniu, la intervale de 4, 8 și respectiv 24 de zile, față de data recoltării probei.

**Tabelul 1**

Variația concentrației ionului  $\text{NH}_4^+$  pe orizonturi și în timp pentru două probe de zăpadă

Nr. pr.	Data și locul recoltării	Grosimea stratului (cm)	Nr. rep.	Conc.medie(x) $\text{mg NH}_4/\text{l}$	$x_{\sigma n-1}$	$x_{\sigma n}$	s%
1.	Bodea 5.11.1995	10 - 16	3	1,48	0,59	0,48	40
		5 - 10	3	0,615	0,057	0,047	9
		0 - 5	3	0,608	0,041	0,033	7
2.	Stațiunea ICAS 6.11.1995	50 - 65	3	0,65	0,39	0,32	60
		40 - 50	3	0,697	0,011	0,009	2
		30 - 40	3	0,695	0,048	0,040	7
		20 - 30	3	0,555	0,093	0,076	17
		10 - 20	3	0,415	0,048	0,039	12
		0 - 10	3	0,503	0,049	0,040	10

Modificarea în timp a concentrației ionului  $\text{NH}_4$  se datorează potențialului de transformare a azotului, care în probele de precipitații există sub formă de amoniu, azotat și azot organic.

Datele din tabelul 1 pun în evidență și variația concentrației  $\text{NH}_4^+$  pe orizonturi, pentru probe de zăpadă colectate din același punct.

Din aceeași cădere de zăpadă, cu o grosime de 10 cm s-au colectat 5 probe, din puncte diferite, zona Câmpulung - Valea Seacă. S-au făcut câte 2 măsurători, pentru fiecare probă, la interval de 6 zile (tabelul 2).

**Tabelul 2**

Variația în timp a concentrației ionului  $\text{NH}_4^+$

Locul și data recoltării	Grosimea stratului de zăpadă (cm)	Data analizei	Nr.probe analizate	Concentrația medie $x$ ( $\text{mg NH}_4/\text{l}$ )	$x_{\sigma n-1}$	$x_{\sigma n}$	s%
Câmpulung - Valea Seacă 30.11.1995	10	7.12.1995	5	2,28	0,29	0,26	13
	10	13.12.1995	5	2,24	0,47	0,42	21
				2,26	0,36	0,34	16

Abaterea standard are valori relativ scăzute, având în vedere faptul că probele au fost recoltate din puncte diferite. Pentru citirile făcute cu 6 zile mai târziu, s% are valoare mai ridicată.

În tabelul 3 sunt prezentate valorile :  $\bar{x}$ ,  $x_{\sigma_{n-1}}$ ,  $x_{\sigma_n}$  și s% pentru concentrația  $\text{NH}_4^+$ , determinată pe 5 probe colectate din puncte diferite, în zona Câmpulung - Valea Seacă. S-au făcut câte 5 măsurători pentru fiecare probă, în aceeași zi.

Se observă că abaterea standard are valori mult mai mici decât în cazul determinării concentrației la intervale de câteva zile și variază invers proporțional cu concentrația ( $x$ ).

Este important ca citirea valorilor extincției să se facă exact după 10 minute de la adăugarea reactivilor, deoarece aceasta se modifică foarte repede în timp.

Pentru a evidenția acest lucru, în tabelul 4 se dau valori ale extincției probei martor, citite la diferite intervale de timp. Proba martor (proba oarbă) s-a preparat cu apă bidistilată și reactivii necesari.

**Tabelul 3**

Abaterea standard a concentrației ionului  $\text{NH}_4^+$ , pentru  
5 probe recoltate din Câmpulung - Valea Seacă

Nr. pr.	Punct recoltare	Nr. rep.	Concentrație medie $\bar{x}$ ( $\text{mgNH}_4^+$ )	$x_{\sigma_{n-1}}$	$x_{\sigma_n}$	s%
Câmpulung - Valea Seacă - 7.12. 1995						
1	Punct 1	5	0,575	0,018	0,016	3
2	Punct 2	5	0,428	0,016	0,014	4
3	Punct 3	5	0,415	0,012	0,011	3
4	Punct 4	5	0,738	0,025	0,023	3
5	Punct 5	5	1,065	0,024	0,022	2

**Tabelul 4**

Variația în timp a extincției probei oarbe

Nr. P.O.	Valorile extincției			Extincția			
	După 10'	După 13'	După 16'	$\bar{x}$	$x_{\sigma_{n-1}}$	$x_{\sigma_n}$	s%
1	0,033	0,044	0,052	0,043	0,009	0,008	22
2	0,004	0,015	0,019	0,013	0,008	0,006	61
3	0,012	0,020	0,028	0,006	0,008	0,006	40

Pentru evitarea erorilor, este recomandabil ca citirea probei martor să se repete după fiecare 4-5 probe.

Ținând cont de datele obținute și de precizările din literatura de specialitate, se pot trage următoarele concluzii legate de această metodă de determinare.

a. Probele de precipitații trebuie analizate în cel mai scurt timp după recoltare, pentru a evita erorile legate de modificarea concentrației ionilor  $\text{NH}_4^+$ . Dacă probele nu pot fi analizate imediat, se pot folosi conservanți (de exemplu, cristale de iod 1g/5 l probă), dar acest lucru trebuie specificat în buletinul de analiză. De asemenea, se recomandă determinarea în paralel a concentrației unei probe standard cu conservant și fără conservant.

b. Pentru a evita contaminarea probelor, acestea trebuie să fie cât mai puțin expuse la atmosfera din laborator, din care pot să absoarbă azot.

c. Citirea extincțiilor trebuie făcută într-un timp cât mai scurt, la 10 minute după adăugarea reactivilor.

## 2. Determinarea sulfatului ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

S-a folosit metoda perchlorat de bariu - thorin recomandată de OMM și de "Manualul de recoltare și analize chimice a probelor".

Deoarece rezultatele obținute nu au fost satisfăcătoare, s-a preluat metoda modificată de la ICIM București.

Reactivii sunt identici și se prepară conform metodei inițiale. Modificarea se referă la volumele de probă și reactivi folosite.

Metoda OMM	Metoda ICIM (modificată)
- 4 ml probă	- 10 ml probă
- 10 ml soluție reactivă $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	- 10 ml soluție reactivă de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$
- 250 $\mu\text{l}$ soluție thorin se pun într-un pahar de 50 ml	- 1 ml soluție thorin se pun într-un balon cotat de 25 ml, care se aduce la semn cu dioxan.

Avantajele metodei ICIM:

- se lucrează cu baloane cotate, prevăzute cu dop, ceea ce permite agitarea energetică a soluției, operațiune foarte importantă pentru omogenizare;

- se folosește o cantitate mai mare de solvent organic, pentru aducerea la semn a balonului cotat, reducându-se astfel produsul de solubilitate al sulfatului de bariu format;

- precizia la adăugarea a 1 ml soluție thorin este mai mare decât la adăugarea a 250  $\mu\text{l}$ .

După cum se precizează și în "Manualul de recoltare ....." curba de calibrare nu este liniară sub concentrația de 0,5 mg S/l (vezi curba 1, fig. 2). Pentru înlăturarea acestui inconvenient, se adauga o cantitate de sulfat, corespunzând la 0,5 mg S/l la toate probele și proba oarbă.

În laborator s-a lucrat pe spectrofotometrul Jenway, model 6100, cu cuve din sticlă având grosimea de 1 cm ( $\lambda = 520 \text{ nm}$ ). S-au făcut mai multe experimentări pentru obținerea curbelor de calibrare, folosind solvenți organici diferiți (dioxan, respectiv izopropanol) și cantități diferite de ioni sulfat, adăugate în reactivul thorin (figura 2) după cum urmează:

- curba 1 (10.11.1995) - dioxan FLUKA 42520; soluție thorin fără sulfat;

- curba 2 (15.11.1995) - izopropanol, produs de "Reactivul" București; soluție thorin fără sulfat;

- curba 3 (27.11.1995) - dioxan FLUKA; soluție thorin cu 5 mg S/l (deci fiecare probă din balonul cotat de 25 ml va conține 0,2 mg S/l);

- curba 4 (30.11.1995) - dioxan FLUKA; soluție thorin cu 1 mg S/l

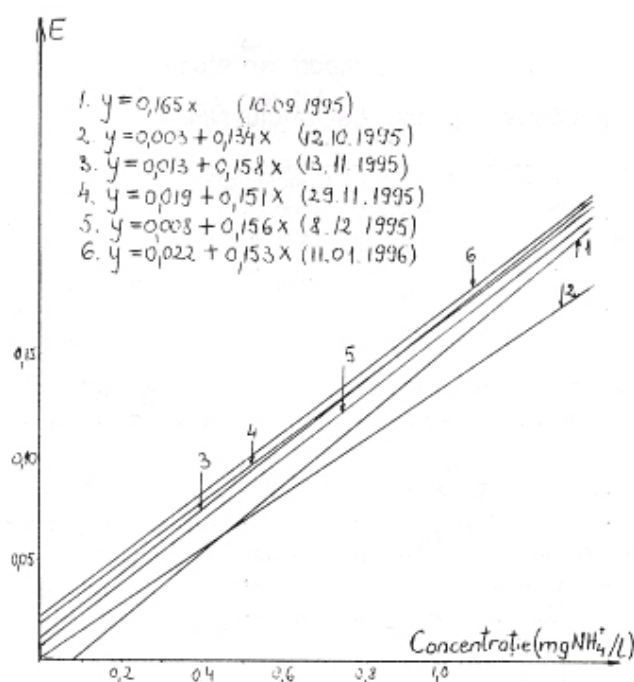
- curba 5 (11.12.1995) - 1,4 - dioxan MERK; soluție thorin cu 0,5 mg S/l;

- curba 6 (30.01.1996) - izopropanol MERK; soluție thorin cu 0,1 mg S/l.

Curbele de etalonare 1 - 5 s-au obținut folosind pentru prepararea soluției standard de sulfat, acid sulfuric 0,1 N, fabricat de "Reactivul" București.

Pentru curba 6 s-a folosit sulfat de potasiu ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) cristalizat, uscat în prealabil la 105°C.

Deoarece extincția scade de la proba oarbă odată cu creșterea concentrației, s-a reprezentat  $\Delta E$  funcție de concentrație (figura 2).



**Fig. 2.** Diferența de extincție între proba martor și proba etalon funcție de concentrația ionului sulfat

Se observă că până la concentrații de 2 mg S/l pantele curbelor sunt foarte apropiate.

În cazul folosirii aceluiași solvent (curbele 1, 3, 4, 5), se constată aplatizarea curbei la concentrații cu atât mai mari cu cât cantitatea de ioni sulfat adăugată în soluția thorin este mai mică.

Pentru curba 2, termenul liber este negativ iar coeficientul de corelație este 0,982 față de 0,9998 în cazul curbei 1, când s-a lucrat cu dioxan. Deci folosirea izopropanolului produs în țară nu asigură o precizie corespunzătoare a metodei.

Pentru probele din tabelul 4 s-au făcut câte 5 determinări ale concentrației sulfatului, în aceeași zi.

Concentrațiile medii ale  $\text{SO}_4^{2-}$  sunt scăzute iar abaterea standard (s%) scade odată cu creșterea valorilor lui x.

Având în vedere rezultatele obținute, se pot trage următoarele concluzii pentru această metodă de determinare :

a. Domeniul de măsură a concentrației ionului  $\text{SO}_4^{2-}$  este 0,0-2,0 mg S/l, deoarece pe acest domeniu se respectă legea Lambert - Beer.

b. Solvenții organici cu care se obțin curbele de calibrare cele mai precise sunt dioxan MERK și izopropanol MERK. Acesta din urmă are un preț de cost de 2 ori mai scăzut și de aceea este indicată utilizarea lui.

**Tabelul 4**

Abaterea standard a concentrației ionului  $\text{SO}_4^{2-}$  pentru 5 probe de zăpadă din zona Câmpulung - Valea Seacă

Nr. probă	Punct recoltare	Nr. repetiții	Concentrația medie (mg S/l) x	$x_{\sigma n-1}$	$x_{\sigma n}$	s%
Câmpulung - Valea Seacă - 7. 12. 1995						
1	Punct 1	5	0,318	0,040	0,036	13
2	Punct 2	5	0,579	0,049	0,044	8
3	Punct 3	5	0,767	0,033	0,030	4
4	Punct 4	5	0,795	0,041	0,037	5
5	Punct 5	5	0,921	0,063	0,056	7

### 3. Concluzii

Rezultatele obținute până acum și prezentate în lucrarea de față sunt preliminare, deoarece nu s-a făcut o intercalibrare cu un alt laborator, care să folosească aceleași metode de analiză.

La singurul laborator din țară care lucrează cu aceste metode, ele sunt încă în curs de perfectare.

În viitorul apropiat se va face intercalibrarea cu laboratorul Centrului de coordonare a programului la nivel european.

Datele obținute până în prezent permit totuși stabilirea metodei optime de lucru, alegerea reactivilor, constituind o bază de plecare pentru analiza implicării  $\text{NH}_4^+$  în ciclul azotului și a  $\text{SO}_4^{2-}$  în acidifierea precipitațiilor.

### Bibliografie

1. Ulrich, E., 1992 - "Depots atmospheriques de  $\text{H}^+$ , S -  $\text{SO}_4^{2-}$ , N -  $\text{NO}_3^-$ , N -  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Cl}^-$ " în "Les Recherches en France sur les Ecosystemes Forestiers - Actualites et perspectives", Direction de l'espace rural et de la foret, Ministere de l'agriculture et de la foret, p. 11-12
2. \* \* \*, 1995 - "Manual for sampling and chemical analysis", Norwegian Institute for Air Research, p. 14, 26, 90-92
3. \* \* \*, 1994 - "Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests", Centrele de coordonare a programului, Hamburg și Praga.