ROCZNIKI GLEBOZNAWCZE T. XII, WARSZAWA 1962

MARIAN GÓRSKI, ANATOL SELECKI, HENRYK GOŹLIŃSKI

PRÓBY OTRZYMYWANIA KWASU AZOTOWEGO ZNACZONEGO AZOTEM-15

Rolnicza Pracownia Izotopowa PAN
i Zakład Chemii Rolniczej SGGW Warszawa

W badaniach biologicznych coraz większe zastosowanie znajdują metody znakowania izotopami radioaktywnymi. Aparatura do pomiaru radioaktywności jest na ogół prosta i dostępna, a same pomiary nie nastręczają trudności. Nie wszystkie jednak pierwiastki interesujące nas z punktu widzenia rolniczego posiadają wygodne do badań izotopy promieniotwórcze. Do nich należy przede wszystkim azot jako jeden z głównych składników odżywiania roślin, którego radioaktywne izotopy mają bardzo krótki półokres rozpadu. Podaje je poniższe zestawienie:

Izotop	Rodzaj prom.	Półokres rozpadu
^{12}N	β^+	0,0125 sek
^{13}N	β^+	10,1 min
^{16}N	β^-, γ	7,36 sek
^{17}N	β^-	4,14 sek

Uniemożliwia to stosowanie promieniotwórczego azotu w badaniach rolniczych, w których doświadczenia trwają z reguły dłuższy okres czasu.

Do badań związanych z przemianami związków azotowych stosuje się metodę znakowania azotem o składzie izotopowym odmiennym od składu naturalnego, a więc z większą niż u azotu naturalnego zawartością azotu-15. ^{15}N odgrywa w tym przypadku rolę, jaka w metodzie atomów znaczonych przypada nuklidowi promieniotwórczemu, z tym że losy nuklidu promieniotwórczego w roślinie czy glebie śledzimy za pomocą metod radiometrycznych, a dla śledzenia nuklidu niepromieniotwórczego wykorzystuje się zmianę naturalnego składu izotopowego pierwiastka, stosując fizyczne metody analizy izotopowej, oparte na różnicy mas izotopów. Trwałe izotopy mają tę przewagę nad radioaktywnymi, że nie ulegają rozpadowi, co nie ogranicza czasu trwania przeprowadzanych

doświadczeń. Poważnym natomiast utrudnieniem w stosowaniu izotopów trwałych jest ich bardzo wysoka cena i niedostępna dla większości laboratoriów aparatura analityczna: spaktrometr mas.

W Zakładzie Chemii Rolniczej SGGW przepracowano metodykę [1] oznaczania składu izotopowego azotu za pomocą spektrografu kwarcowego, której dokładność niewiele ustępuje dokładności uzyskiwanej na spektrometrze masowym.

Mając możność oznaczania składu izotopowego azotu przystąpiono do pracy nad wzbogaceniem azotu w jego ciężki izotop ^{15}N w celu uzyskania znakowanych związków do badań nawozowych.

W azocie o naturalnym składzie izotopowym znajduje się 99,62% ^{14}N i 0,38% ^{15}N. Do doświadczeń wegetacyjnych, w których następuje rozcieńczenie dodanego azotu azotem glebowym, należy stosować związki o zawartości co najmniej 5% ^{15}N. Dopuszczalne rozcieńczenie można obliczyć z równania bilansowego przyjmując za P ilość znaczonego związku o stężeniu azotu 15 x_p, którą trzeba wprowadzić do badanego układu, zawierającego Q tegoż związku o naturalnym stężeniu azotu-15, oznaczając pożądane końcowe stężenie jako x_k. Oczywiście, im to końcowe stężenie ma dopuszczalnie mniejszą wartość, tym zużycie znakowanego związku może być mniejsze.

Wartość x_k można przedstawić jako

$$x_k = 0{,}38 + 0{,}38\ An,$$

gdzie n jest błędem pomiaru analitycznego, a A to tzw. współczynnik nadmiaru.

Z tego można wyprowadzić, że

$$P = Q\,\frac{0{,}38\ An}{x_p - 0{,}38\,(1 + An)}$$

Na podstawie tego równania można również obliczyć niezbędny stopień wzbogacenia azotu-15 w tych przypadkach, gdy ilości P i Q są z pewnych względów zdeterminowane, jak się to najczęściej zdarza w badaniach biologicznych.

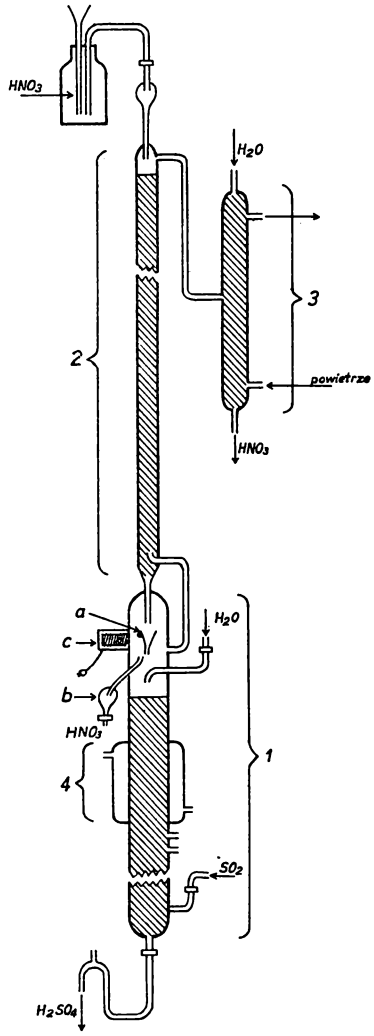
Spośród metod wzbogacenia azotu do częściej stosowanych należy wymiana izotopowa w grupie azotanowej i amonowej oraz termodyfuzja. Po wstępnych badaniach wybrano metodę wymiany izotopowej w grupie azotanowej [2]. Metoda ta opiera się na reakcji izotopowej wymiany chemicznej między tlenkami azotu i kwasem azotowym według następującego równania:

$$^{15}NO + H^{14}NO_3 \rightleftharpoons {}^{14}NO + H^{15}NO_3 \qquad (I)$$

gdzie $K = \dfrac{[H^{15}NO_3]\,[^{14}NO]}{[^{15}NO]\,[H^{14}NO_3]} = 1{,}055$

W wyniku tej reakcji następuje więc nieznaczne wzbogacenie kwasu azotem-15. Powtarzające się w przeciwprądowej kolumnie kontraktowej reakcje te prowadzą do wzbogacenia kwasu azotowego w ciężki izotop ^{15}N, a zubożenie tlenków w ten izotop.

Schemat urządzenia do wzbogacenia kwasu przedstawiony jest na rysunku. Do generatora tlenków azotu *1* doprowadza się SO_2, który re-



Schemat urządzenia do wzbogacania kwasu azotowego w ^{15}N

1 — generator tlenków azotu, 2 — kolumna robocza, 3 — rekuperator, 4 — chłodnica, a — lejek rozdzielczy, b — odbieralnik, c — elektromagnes

Schematic diagram of installation for ^{15}N enrichment in nitric acid

1 — nitroic oxide generator, 2 — working column.3 — recuperator, 4 — condenser, a — distributions funnel, b — receiver, c — electromagnet

aguje ze ściekającym z kolumny *2* kwasem azotowym wyzwalając tlenki azotu. Zasadnicza reakcja powstawania NO przebiega następująco:

$$3SO_2 + 2NHO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_2SO_4 + 2NO \qquad (II)$$

Ilość doprowadzanego SO_2 musi być równoważna do ilości spływającego HNO_3, a strefa reakcji powinna przebiegać na odcinku generatora w obrębie chłodnicy, gdyż reakcja ta jest egzotermiczna. Powstałe tlenki azotu przemieszczają się w kolumnie *2* ku górze, a w przeciwprądzie ścieka ku dołowi 10 n kwas azotowy. W kolumnie tej istnieje ciągły kontakt tlenków z kwasem i następuje wymiana według reakcji (I). Tlenki azotu u wylotu kolumny skierowane są do rekuperatora *3*, gdzie pod wpływem powietrza i wody przechodzą one z powrotem w kwas azotowy, lecz zubożony w ^{15}N. Odbieranie wzbogaconego HNO_3 odbywa się przez skierowanie lejka za pomocą elektromagnesu do odbieralnika *B*. U dołu generatora spływa kwas siarkowy. Bardzo ważną rzeczą przy tej metodzie jest dobranie odpowiedniego wypełnienia kolumny, które nie powinno reagować z kwasem i tlenkami, musi stwarzać jak największą powierzchnię kontaktu kwasu z tlenkami oraz mieć dużą zwilżalność.

W pierwszym stadium badań stosowano kolumnę o długości ok. 10 m, składającą się z czterech szeregowo połączonych części, wypełnioną kruszywem ze szkła piankowego. Wymagała ona periodycznego przepompowywania kwasu spod jednej części kolumny na wierzch następnej.

Z powodu braku odpowiednich pomp następowały tu duże straty wzbogaconych tlenków azotu, wskutek czego uzyskano wzbogacenie graniczne (po ustaleniu się równowagi) tylko 5-krotne — 1,86% ^{15}N.

W dalszych badaniach zainstalowano kolumnę jednoczęściową o wysokości 10 m. Do wypełnienia użyto spiralek z drutu kwasoodpornego. Po wstępnych badaniach na tej kolumnie otrzymano wzbogacenie 9-krotne do zawartości 3,38% ^{15}N po trzech dobach pracy przy przepływie 2,8 ml HNO_3/min. W tym okresie wskutek dokonanej zmiany przepływu nie uzyskano jeszcze wzbogacenia granicznego. Prace te prowadzi się w dalszym ciągu, a otrzymane dotąd wyniki wskazują na możliwość uzyskania wzbogacenia na opisanej aparaturze do zawartości 5—6% ^{15}N. Na podstawie wstępnego szacunku można sądzić, że koszt otrzymanego tą drogą wzbogaconego kwasu azotowego będzie o wiele niższy od cen obecnie płaconych za związki nim znakowane, pochodzące z importu.

LITERATURA

[1] Starzyński K., Chyliński Z., Szczubiałka Z.: Spektrograficzna metoda oznaczania stabilnego izotopu ^{15}N stosowanego jako wskaźnik izotopowy. Roczn. Glebozn., t. 9, z. 2, 1960, s. 3—26.

[2] Taylor T. I., Spindel W.: Proc. of the intern. symp. on izotope separation held in Amsterdam 1957. North-Holand Publishing Co., 1958, s. 158—177.

М. ГУРСКИ, А. СЕЛЕЦКИ, Г. ГОЗЬЛИНСКИ

ПРОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЧЕНОЙ АЗОТОМ 15-АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Из трудов Агротехнической Изотоповой Лаборатории Польской Академии Наук и Кафедры Агрохимии Главной Сельскохозяйственной Школы, Варшава

Резюме

Проведены были опыты с целью обогащения азотной кислоты её стабильным изотопом ^{15}N. Опыты проведены были на колонне длиною в 10 м; она состояла из четырех частей. В качестве заполнения использовано пенистое стекло. Получено 5-кратное (1,86% ^{15}N) предельное обогащение. Затем установлена была 10-метровая, состоящая из одной части, колонна, заполненная спиралями из кислотоустойчивой проволоки. В этих условиях достигнуто 9-кратное (3,38% ^{15}N) обогащение, но предельное обогащение после этого периода (3 суток) еще не стабилизировалось вследствие проведенных изменений протекания кислоты за это время. Предварительные исследования указывают на возможность обогащения этим путем азотной кислоты до содержания 5—6% ^{15}N.

M. GÓRSKI, A. SELECKI, H. GOŻLIŃSKI

ATTEMPTS AT OBTAINING ^{15}N LABELED NITRIC ACID

Agricultural Isotope Laboratory, P. A. Sces. and Dept. of Agrochemistry, Central School of Agriculture

Summary

Efforts were made to enrich the content of the stable ^{15}N isotope in nitric acid. Experiments were made with a 10 m column composed of four parts. Foam glass was used as filling. Fivefold maximum enrichment was obtained (1.86% ^{15}N). Subsequently, a 10 m column in one piece was installed and filled with acid—resisting thin wire coils. Ninefold enrichment (3.38% ^{15}N) was reached, but maximum enrichment after this period (3 full days) could not be determined owing to changes made during this time in acid flow. Preliminary investigations indicate the possibility of enriching in this way the ^{15}N content in nitric acid to 5—6%.