

Ćwiczenie 6

Oznaczanie SO₂ w powietrzu atmosferycznym

Dwutlenek siarki – bezwodnik kwasu siarkowego jest najbardziej rozpowszechnionym zanieczyszczeniem gazowym, występującym w powietrzu atmosferycznym. Głównym jego źródłem są paleniska przemysłowe, spalające paliwo stałe, zwłaszcza węgiel kamienny (zawierający siarkę) oraz przemysł hutniczy, w szczególności metali nieżelaznych.

Dwutlenek siarki jest gazem drażniącym, działającym na górne drogi oddechowe, a przy dużych dawkach może spowodować śmierć.

Prawodawstwo polskie przewiduje, że średniodobowa zawartość dwutlenku siarki w powietrzu atmosferycznym na terenach specjalnie chronionych nie może przekraczać 0,075 mg/m³, a stężenie jednorazowe trzydziestominutowe – 0,25 mg/m³.

Metody oznaczania dwutlenku siarki w powietrzu atmosferycznym można podzielić na aspiracyjne i kontaktowe. W metodach aspiracyjnych jako płyny pochłaniające dla SO₂ mogą być stosowane: roztwór jodu, roztwór H₂O₂, roztwory zasad, roztwory zasad z dodatkiem gliceryny oraz roztwory czterochlorortęcianu sodowego, który z dwutlenkiem siarki tworzy trwałe, nie ulegający rozkładowi nawet pod wpływem silnych substancji utleniających, siarczynortęcian sodowy. Zaabsorbowany SO₂ oznaczany jest następnie miareczkowo, kolorymetrycznie, nefelometrycznie lub turbidymetrycznie.

W metodach kontaktowych jako adsorbenty SO₂ stosowane są: dwutlenek ołowiu lub węgiel potasu. Zaadsorbowany na powierzchni adsorbentu dwutlenek siarki oznaczany jest następnie wagowo lub kolorymetrycznie.

Metoda aspiracyjna

Zasada działania

Dwutlenek siarki tworzy z czterochlorortęcianem sodowym siarczynortęcian sodowy, który pod działaniem mieszaniny chlorowodoru pararozaniliny w kwasie solnym oraz formaldehydu daje zabarwienie czerwono-fioletowe w maksimum absorpcji przy $\lambda=580$ nm. Intensywność powstałego zabarwienia jest proporcjonalna do zawartości SO₂ w próbce. Zabarwienie jest trwałe przez 3 godziny.

Czynniki przeszkadzające

Do czynników przeszkadzających należy dwutlenek azotu, siarczki i siarkowodór oraz sole niektórych metali ciężkich, szczególnie żelaza. Dwutlenek azotu w stężeniach powyżej 20% stężeń SO₂ w powietrzu przeszkadza w oznaczaniu, obniżając wynik około 10 i więcej procent. Wpływ tlenków azotu można wyeliminować przez dodanie do badanego roztworu 3%-wego roztworu kwasu amidosulfonowego.

Siarczki i siarkowodór można usunąć za pomocą filtrów w postaci rurek wypełnionych kulkami szklanymi, pokrytymi warstwą sublimatu lub przez sączenie bądź odwirowanie jonu siarczkowego, strąconego podczas przepuszczania powietrza przez płuczkę zawierającą czterochlorortęcian sodowy.

W celu wyeliminowania wpływu niektórych metali badane powietrze przepuszcza się przez suchy filtr (np. z bibuły) dla zatrzymania zanieczyszczeń pyłowych.

W przypadku występowania w powietrzu atmosferycznym żelaza obok SO₂, w celu związania żelaza, należy dodać do roztworu związek chelatujący np. EDTA, który nie przeszkadza w tworzeniu się barwy, a chroni dwutlenek siarki przed utlenieniem.

Odczynniki

Fluyn pochłaniający – 0,02 M czterochlorortęcian(II) sodowy.

Rozpuścić 5,44 g HgCl₂ oraz 2,34 g NaCl w wodzie destylowanej i uzupełnić w kolbie miarowej wodą destylowaną do objętości 1 dm³.

Podstawowy roztwór pararozaniliny w kwasie solnym.

Odważyć 1g chlorowodoru pararozaniliny (lub 0,9 g wolnej para rozaniliny), dodać 0,3 ml wody destylowanej (do wolnej pararozaniliny 2 ml wody i 0,3 ml stęż. HCl (1,18)). Zawartość rozetrzeć na pastę pałeczką szklaną. Dodawać stopniowo mieszając 85 ml wody destylowanej i odstawić na 48 godzin. Następnie przesączyć do kolby miarowej o poj. 100 ml i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.

0,04%-owy roztwór pararozaniliny.

4 ml podstawowego roztworu pararozaniliny przenieść do kolby miarowej o poj. 100 ml, dodać 6 ml stężonego HCl i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.

0,2%-owy roztwór formaldehydu.

5 ml 40%-owego wodnego roztworu formaldehydu rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 1 dm³.

Podstawowy roztwór SO₂

Rozpuścić około 0,5 g siarczynu sodowego w wodzie destylowanej i uzupełnić wodą destylowaną w kolbie miarowej o objętości 50 ml. Zawartość SO₂ sprawdzić metodą jodometryczną. W tym celu do kolby o pojemności 100 ml, z doszlifowanym korkiem, odmierzyć 10 ml 0,1 N mianowanego roztworu jodu, 10 ml roztworu H₂SO₄ (1+5) oraz 20 ml wody destylowanej. Zawartość kolby wymieszać, a następnie miareczkować podstawowym roztworem SO₂ do słabo żółtego zabarwienia, dodając pod koniec miareczkowania 0,5 ml 0,5%-owego roztworu skrobi. Miareczkować do odbarwienia roztworu.

Zawartość SO₂ w 1 ml podstawowego roztworu SO₂ obliczyć z wzoru:

$$x = \frac{3,205 \cdot 10}{Y} \text{ mg SO}_2 / \text{ml}$$

gdzie: 3,205 – ilość SO₂ reagująca z 1 ml roztworu jodu w mg,

10 – ilość roztworu jodu użyta do oznaczenia w 1 ml,

Y – ilość podstawowego roztworu SO₂ zużyta na miareczkowanie roztworu jodu w ml.

Wzorcowy roztwór SO₂

Przygotować roztwór SO₂ zawierający 1 mg SO₂ w 1 ml. W tym celu do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć $\frac{10}{x}$ podstawowego roztworu SO₂ (x – ilość mg SO₂ w 1 ml podstawowego roztworu) i uzupełnić płynem pochłaniającym do kreski. Zawartość kolby dokładnie wymieszać.

Do drugiej kolby o pojemności 10 ml odmierzyć 0,1 ml otrzymanego wyżej roztworu i uzupełnić do kreski płynem pochłaniającym. 1 ml otrzymanego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg SO₂.

Aparatura

Płuczki do pochłaniania par i gazów.

Aspirator typu A-1 lub inny umożliwiający prędkość zasysania powietrza 20 dm³/h.

Spektrokolorymetr.

Pobieranie próbek powietrza

Przez płuczkę zawierającą 5 ml płynu pochłaniającego przepuścić powietrze z szybkością 120 dm³/h. Próbkę pobierać w ciągu 45 minut.

Wykonanie oznaczenia

1. Przygotowanie skali wzorców.

Do szeregu probówek dodać odpowiednie ilości roztworu wzorcowego i płynu pochłaniającego według tabeli oraz po 2 ml 0,04%-owego roztworu pararozaniliny i po 2 ml 0,2%-owego roztworu formaldehydu, mieszając roztwory po dodaniu każdego z tych odczynników.

Nr próbki	Ilość wzorcowego roztworu SO ₂ w ml	Ilość płynu pochłaniającego w ml	Zawartość SO ₂ w próbce w mg
0	0	2,0	0
1	0,05	1,95	0,0005
2	0,10	1,90	0,0010
3	0,15	1,85	0,0015
4	0,20	1,80	0,0020
5	0,25	1,75	0,0025
6	0,30	1,70	0,0030

2. Po 20÷30 minutach zmierzyć absorbancję przygotowanych roztworów wzorcowych przy $\lambda = 580\text{nm}$

stosując ślepią próbę jako odnośnik.

3. Badany roztwór uzupełnić płynem pochłaniającym do objętości 5 ml. Pobrać 2 ml badanego roztworu, dodać 2 ml 0,04%-owego roztworu pararozaniliny i 2 ml 0,2%-owego roztworu formaldehydu.
4. W warunkach podanych dla roztworów wzorcowych zmierzyć absorbancję roztworu badanego.

Opracowanie wyników

1. Wykreślić krzywą wzorcową w układzie $A = f(c)$.
2. Korzystając z krzywej wzorcowej odczytać stężenie SO_2 (w mg) w analizowanym roztworze.
3. Obliczyć zawartość SO_2 w całej ilości płynu pochłaniającego, użytego do analizy, według wzoru:

$$x = \frac{x_1 \cdot y}{a} \text{ mg } SO_2$$

gdzie: x_1 – zawartość SO_2 w a ml płynu użytego do oznaczania w mg,

y – całkowita ilość płynu pochłaniającego w ml,

a – ilość roztworu użyta do oznaczenia w ml.

4. Obliczyć stężenie SO_2 w powietrzu atmosferycznym w mg/m^3 według wzoru:

$$Z = \frac{X}{V} \cdot 10^3 \text{ mg } / \text{ m}^3 SO_2$$

gdzie: X – zawartość SO_2 w całej próbce w mg,

V – objętość powietrza atmosferycznego użytego do badania w dm^3 .