

Izvorni znanstveni rad
UDK 613.633:331:02

ODREĐIVANJE SUMPOR-DIOKSIDA
ACIDIMETRIJSKOM METODOM U PRISUTNOSTI
AMONIJAKA

A. ŠIŠOVIĆ i M. FUGAŠ

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

(Prilježeno 3. IV 1981)

Ispitana je mogućnost primjene računске korekcije na rezultate određivanja sumpor-dioksida u zraku u prisutnosti amonijaka. Pokazano je da se sumpor-dioksid i amonijak mogu djelotvorno sakupiti iz zraka u istu otopinu (0,06%-tni H_2O_2). Ako se slobodni sumpor-dioksid ili amonijak odredi titracijom, a ukupni amonijak u istom uzorku kolorimetrijski, može se iz razlike izračunati vezani sumpor-dioksid.

Metoda je dala dobre rezultate na eksperimentalnim uzorcima, a uspješno je primijenjena i u praksi.

Sumpor-dioksid je najraširenije onečišćenje zraka, jer nastaje pri sagorijevanju fosilnih goriva u kućnim ložištima i kotlovnica, pa se nalazi u zraku svih naselja.

Uz to je i značajan sastojak emisija mnogih tehnoloških procesa, kao npr. metalurških pogona, koksara, rafinerija nafte, tvornica papira itd. Zbog toga je i praćenje koncentracije sumpor-dioksida u zraku vrlo rašireno, tako da svaki i najskromniji ili početni program mjerenja onečišćenja zraka uključuje mjerenje koncentracije sumpor-dioksida u zraku.

Poznato je više metoda za određivanje sumpor-dioksida u zraku od kojih niti jedna ne zadovoljava u svim situacijama (1). Najširu primjenu ima takozvana acidimetrijska metoda (2), posebice u gradskim područjima gdje je sumpor-dioksid dominantno onečišćenje zraka, jer je jednostavna i jeftina, a preporučila ju je i grupa stručnjaka Svjetske zdravstvene organizacije (3). Osniva se na određivanju kiselosti apsorpcijske otopine, pa nije specifična za sumpor-dioksid, već mogu i drugi kiseli i alkalni plinovi utjecati na rezultate. Utjecaj ugljik-dioksida isključen je izborom indikatora, a dušik-dioksid, koji također nastaje pri procesima izgaranja, ne utječe značajno zbog slabe topljivosti u apsorpcijskoj

otopini. Ozbiljnu smetnju može predstavljati klorovodik, ali on se pojavljuje samo u okolici određenih industrijskih pogona, i amonijak, koji je doduše široko rasprostranjen, ali u relativno niskim koncentracijama. U gradskom području, gdje je sumpor-dioksid glavno onečišćenje zraka, acidimetrijska metoda daje zadovoljavajuće rezultate, što je dokazano paralelnim određivanjem sulfat iona u istim uzorcima (4).

Veće koncentracije amonijaka u zraku mogu se naći npr. u blizini stočnih farmi, oko industrija koje proizvode umjetna gnojiva, sintetske materijale, eksplozive, ili koje prerađuju metale, te oko rafinerija nafte (5). Ali i u gradskim područjima, ljeti, kada su koncentracije sumpor-dioksida niske, a procesi biološkog raspada pri kojima se stvara amonijak aktivniji, može se dogoditi da rezultati mjerenja budu nula ili čak negativni — zbog viška alkalnih tvari u odnosu na kisele.

Iz svega navedenog je vidljivo da je nužno ukloniti utjecaj amonijaka ako se želi primijeniti acidimetrijska metoda za određivanje sumpor-dioksida i u onim situacijama kada koncentracija amonijaka u zraku prelazi 10% ekvivalentne koncentracije sumpor-dioksida.

Teoretski utjecaj amonijaka na rezultate određivanja sumpor-dioksida može se relativno lako ukloniti računskim putem, tj. paralelnim određivanjem amonijaka i korekcijom koncentracije sumpor-dioksida s obzirom na onaj dio koji se vezao na amonijak (3). Da li ovaj postupak daje zadovoljavajuće rezultate u praksi provjerili smo eksperimentima s otopinama, s plinskim smjesama pripremljenim u laboratoriju i s uzorcima prirodne atmosfere.

Trebalo je prvo utvrditi da li se kolorimetrijska metoda za određivanje amonijaka može uspješno primijeniti na otopine amonijaka u vodik-peroksidu, koji služi kao apsorpcijska otopina za sumpor-dioksid, ili treba uzorke amonijaka sakupljati posebno na standardni način (u $2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ H₂SO₄), što je manje povoljno, jer to znači postaviti dva neovisna uređaja za sakupljanje uzoraka na svaku od mjernih stanica.

Nakon toga je trebalo vidjeti da li su rezultati određivanja iste koncentracije amonijaka kolorimetrijskom metodom i titracijom identični, budući da se koncentracija vezanog sumpor-dioksida dobiva iz razlike ukupnog amonijaka dobivenog kolorimetrijskim određivanjem i slobodnog amonijaka dobivenog titracijom.

Budući da se pokazalo da su spomenuti uvjeti zadovoljeni ako se upotrijebe razrijeđenija otopina vodik-peroksida negoli je to dano u osnovnom propisu, trebalo je još provjeriti da li se amonijak i sumpor-dioksid iz zraka kvantitativno zadržavaju pri prolazu kroz razrijeđenu otopinu vodik-peroksida.

MATERIJALI I METODE

Oprema za sakupljanje uzoraka:

Standardni uređaj (3) koji se sastoji od držača sa zaštitnim filtrom, ispiralice s apsorpcijskom otopinom, plinskog sata i pumpe za zrak.

Oprema za pripremu plinskih smjesa (6):

Boce od 25 dm³ s čepom kroz koji prolaze ulazna i izlazna cijev, a mogu se evakuirati, tako da se uz kontrolu živina manometra može unijeti plin do željenog parcijalnog tlaka. Boca se nakon toga nadopuni zrakom, pročišćenim prolazom kroz silikagel.

Oprema za analizu uzoraka:

- Automatska bireta od 10 cm³
- Spektrofotometar za vidljivi dio spektra
- Laboratorijsko posuđe

Otopine:

- apsorpcijska otopina za SO₂ : 0,3% - tna otopina H₂O₂
- apsorpcijska otopina za NH₃ : H₂SO₄ 2.10⁻³ mol/dm³
- apsorpcijska otopina za simultano sakupljanje SO₂ i NH₃ : 0,06% - tna otopina H₂O₂
- otopina za titraciju SO₂ : 2.10⁻³ mol/dm³ otopina natrijeva tetraborata (Na₂B₄O₇ · 10H₂O) p. a.
- otopina za titraciju NH₃ : 4.10⁻³ mol/dm³ otopina solne kiseline, p. a.
- indikator koji mijenja boju pri pH 4,5 (npr. BDH 4,5).
- Nesslerov reagens
- standardna otopina amonijaka s 5 µg/cm³.

Sakupljanje uzoraka:

Uzorci se sakupljaju prosisavanjem zraka brzinom od 1,35 dm³/min kroz zaštitni filter koji uklanja čestice u ispiralicu s 30 cm³ apsorpcijske otopine. Točan volumen prosisanog zraka bilježi se na plinskom satu. U laboratorijskim pokusima sakupljali su se uzorci od 3 dm³ zraka, a iz prirodne atmosfere od približno 2 m³ (24 sata). Ako je potrebno, apsorpcijska se otopina prije analize nadopuni na početni volumen.

Analiza uzoraka:

Uzorci sumpor-dioksida koji H₂O₂ oksidira u sumpornu kiselinu, titriraju se s 2.10⁻³ mol/dm³ otopinom Na-tetraborata.

Uzorci amonijaka: k 9 ml apsorpcijske otopine doda se 1 cm³ Nesslerova reagensa, pa se nakon 20 minuta mjeri apsorbancija otopine pri λ = 440 nm.

Zajednički uzorci: u alikvotu od 4,5 cm³ određuje se dodatkom 0,5 cm³ Nesslerova reagensa ukupni amonijak. Preostala otopina se titrira s otopinom Na-tetraborata ili otopinom solne kiseline, ovisno o boji indikatora.

REZULTATI I DISKUSIJA

Provjeravanje mogućnosti određivanja amonijaka Nesslerovim reagensom u 0,06% - tnoj otopini vodik-peroksida

Učinjena su dva niza standardnih otopina s 2,5 do 25 $\mu\text{g}/10 \text{ cm}^3$ amonijaka, jedan u 0,06% - tnoj otopini vodik-peroksida, a drugi u standardnom mediju ($2 \cdot 10^{-3}$ mola/ dm^3 H_2SO_4). Rezultati su prikazani na tablici 1. Razlike u apsorbciji između dva standardna niza nisu statistički značajne ($P > 0,05$).

Donja granica osjetljivosti kolorimetrijskog određivanja amonijaka u 0,06% - tnoj otopini H_2O_2 određena je tako da je obrađeno 15 slijepih proba. Aritmetička sredina apsorbcija iznosila je 0,0102, a standardna devijacija $\pm 0,0026$, prema tome $0,102 + 0,0078 = 0,1098$, i to je najniža apsorbcija koja daje pouzdan podatak, a odgovara koncentraciji od $1,6 \mu\text{g}/10 \text{ cm}^3$.

Tablica 1.

Usporedno određivanje amonijaka u dvije apsorpcijske otopine

Koncentracija amonijaka $\mu\text{g}/10 \text{ cm}^3$	Apsorbancija		Razlika
	otopina 0,06% H_2O_2	otopina $2 \cdot 10^{-3}$ mola/ dm^3 H_2SO_4	
2,5	0,026	0,028	0,002
5,0	0,052	0,051	0,001
7,5	0,087	0,081	0,006
10,0	0,110	0,109	0,001
12,5	0,132	0,134	0,002
15,0	0,167	0,166	0,001
20,0	0,227	0,223	0,004
25,0	0,287	0,286	0,001

Provjeravanje pouzdanosti međusobnog preračunavanja podataka dobivenih titracijom i kolorimetrijskim određivanjem amonijaka

Pripremljene su otopine poznate koncentracije sumporne kiseline i amonijaka. Koncentracija otopine amonijaka određena je Nesslerovim reagensom. Rezultati su prikazani na tablici 2. Vidljivo je da je točnost preračunavanja vrlo dobra.

Koeficijent varijabilnosti slijepe probe dobivene titracijom, koja u prosjeku iznosi 0,22 cm^3 otopine solne kiseline, jest 11,92%, što znači da je pri određivanju amonijaka moguća pogreška od $\pm 5 \mu\text{g NH}_3$, odnosno $\pm 10 \mu\text{g SO}_2$. Iako se ove pogreške ne mogu sasvim zanemariti, one se mogu tolerirati, jer se koncentracije od higijenskog značenja još uvijek mogu točno odrediti.

Tablica 2.

Provjera rezultata dobivenih titracijom i proračunom u odnosu na koncentracije amonijaka određene Nesslerovim reagensom ($\mu\text{g}/25 \text{ cm}^3$)

Dodano SO_2	NH_3 određen kolorim.	Titracijom dokazani slobodni		Iz razlike izračunati vezani		Ekvivalentna koncentracija		Određeni u % dodanog	
		SO_2	NH_3	SO_2	NH_3	SO_2	NH_3	SO_2	NH_3
250	50	155,9	—	94,1	—	—	49,9	—	99,8
150	25	102,9	—	47,1	—	—	25,0	—	100,0
50	12,5	26,5	—	23,5	—	—	12,5	—	100,0
250	250	—	117,6	—	132,4	249,9	—	99,96	—
150	150	—	70,6	—	79,4	149,9	—	99,93	—
50	50	—	24,2	—	25,8	48,6	—	97,20	—

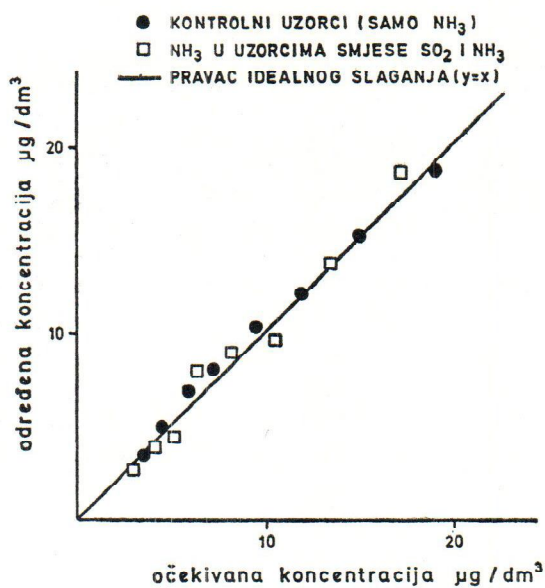
Utvrđivanje djelotvornosti otopine 0,06%-tnog H_2O_2 za kvantitativno vezanje SO_2 i NH_3 iz zraka

Uzorci iz plinskih smjesa pripremljenih u laboratoriju

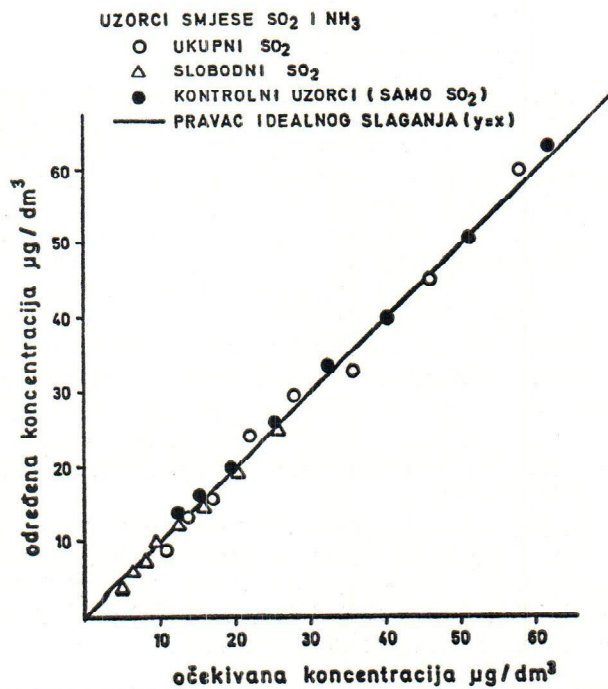
Plinske smjese sumpor-dioksida i amonijaka sa zrakom pripremljene su svaka u jednoj boci od 25 dm^3 (7), pa su izmjenično uzimani kontrolni uzorci iz svake boce posebno i zajednički uzorci SO_2 i NH_3 iz obadje boce istodobno. Kontrolni uzorci uzimani su u dvije ispiralice spojene u seriju: za SO_2 prva ispiralica je sadržavala 0,06%-tnu, a druga 0,3%-tnu otopinu H_2O_2 ; za NH_3 prva je ispiralica sadržavala 0,06%-tni H_2O_2 , a druga otopinu H_2SO_4 ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$). Zajednički uzorci uzimani su također u dvije ispiralice od kojih je jedna sadržavala 0,06%-tni H_2O_2 , a druga otopinu H_2SO_4 . Pokazalo se da se u drugoj ispiralici praktički ne može dokazati niti SO_2 niti NH_3 (rezultati su bili unutar granice pogreške metode), pa su obrađeni samo rezultati prvih ispiralica.

Na sl. 1. prikazan je odnos očekivanih i određenih koncentracija amonijaka u kontrolnim i u zajedničkim uzorcima. Iz rezultata je vidljivo da se amonijak kvantitativno zadržava u 0,06%-tnom H_2O_2 neovisno o tome da li je prisutan i SO_2 .

Na sl. 2. prikazan je odnos očekivanih i određenih koncentracija slobodnog i ukupnog sumpor-dioksida u uzorcima smjese, te ukupnog SO_2 u kontrolnim uzorcima. Vidljivo je da se i sumpor-dioksid kvantitativno zadržava u otopini 0,06%-tnog H_2O_2 i da se rezultati dobiveni računskom korekcijom slažu s očekivanim koncentracijama.



Sl. 1. Odnos očekivanih i određenih koncentracija amonijaka u kontrolnim i zajedničkim uzorcima

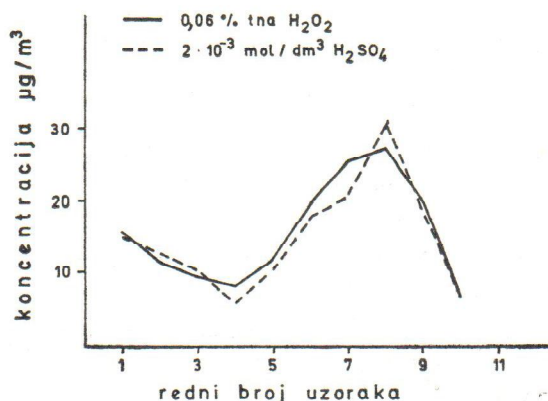


Sl. 2. Odnos očekivanih i određenih koncentracija slobodnog i ukupnog SO₂ u kontrolnim uzorcima

Uzorci iz prirodne atmosfere

Budući da su laboratorijski uzorci sadržavali samo čiste komponente, a sakupljani su tokom relativno kratkog razdoblja, pa su koncentracije morale biti mnogo više negoli u prirodnoj atmosferi, ono što je utvrđeno na uzorcima plinskih smjesa ne mora nužno vrijediti i za uzorke prirodne atmosfere.

Djelotvornost otopine 0,06%-tnog H_2O_2 za sakupljanje uzoraka NH_3 iz prirodne atmosfere ispitana je u odnosu na djelotvornost otopine H_2SO_4 u deset paralelnih uzoraka. Rezultati su prikazani na sl. 3. Pri ovako nis-

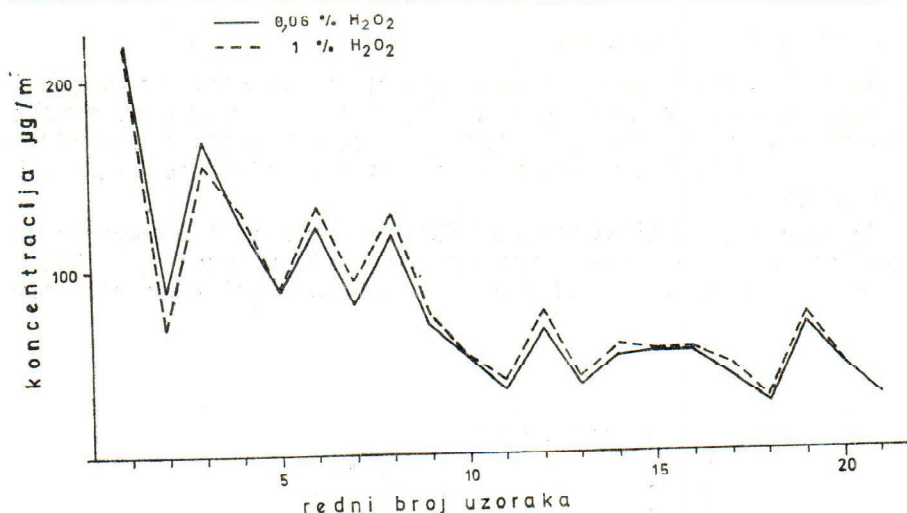


Sl. 3. Paralelno sakupljanje uzoraka amonijaka iz zraka u dvije apsorpcijske otopine

kim koncentracijama (5 do 30 $\mu g/m^3$) varijabilnost rezultata je nužno veća, jer ista apsolutna pogreška čini mnogo veću relativnu pogrešku negoli kod viših koncentracija. Ali i unatoč tome dobiveno je vrlo dobro slaganje, pa razlika između dva niza rezultata nije statistički značajna ($P \gg 0,05$)

Djelotvornost otopine 0,06%-tnog H_2O_2 za sakupljanje uzoraka SO_2 ispitana je u odnosu na 0,3%-tnu otopinu H_2O_2 u 21 paralelnom uzorku. Rezultati su prikazani na sl. 4.

Koncentracije su se kretale od 25 do 219 $\mu g/m^3$. I opet je dobiveno dobro slaganje između dva niza uzoraka, razlika među rezultatima nije statistički značajna ($P \gg 0,05$).



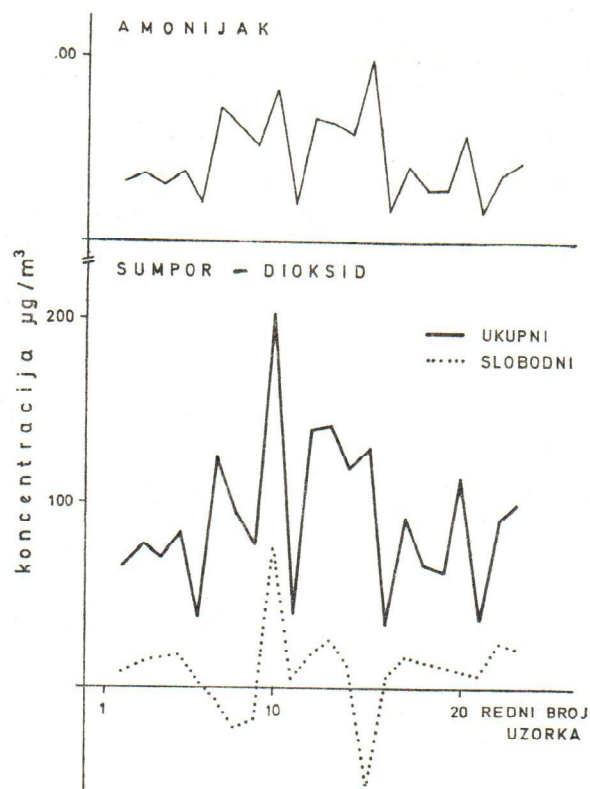
Sl. 4. Paralelno sakupljanje uzoraka sumpor-dioksida iz zraka u dvije apsorpcijske otopine

Primjena postupka korekcije na rezultate određivanja SO₂ u području s relativno visokim koncentracijama NH₃ u zraku

U industrijskom naselju gdje se uz izvore emisija SO₂ i lebdećih čestica nalazio i industrijski izvor emisije amonijaka, mjerena je svakodnevno u toku godine dana koncentracija SO₂ i NH₃. Pokazalo se da je to bilo opravdano, jer bi se bez korekcije rezultata titracije dobila potpuno pogrešna slika o razinama koncentracija sumpor-dioksida. Primjera radi prikazane su na sl. 5. fluktuacije iz dana u dan koncentracija amonijaka, slobodnog i vezanog sumpor-dioksida u toku mjeseca travnja 1980. godine. Količina vezanog sumpor-dioksida, koji se ne evidentira titracijom, iznosila je u tom razdoblju 68 do 100% od ukupnog sumpor-dioksida.

ZAKLJUČCI

Amonijak može smetati pri određivanju sumpor-dioksida acidimetrijskom metodom. Ako na području gdje se obavljaju mjerenja postoji značajan izvor emisije NH₃, rezultate titracije koji predstavljaju slobodni SO₂ ili višak NH₃, treba korigirati s obzirom na SO₂ koji je vezan na NH₃. U ovom je radu na temelju eksperimenata s otopinama, s plinskim smjesama pripremljenim u laboratoriju i s uzorcima prirodne atmosfere pokazano da se SO₂ i NH₃ mogu djelotvorno sakupljati i određivati u istom uzorku, ako se kao apsorpcijska otopina upotrijebi 0,06%-tni H₂O₂.



Sl. 5. Kretanje koncentracije amonijaka slobodnog i ukupnog sumpor-dioksida u zraku industrijskog naselja

Pokazano je također da računaska korekcija daje dobre rezultate, pa je uspješno primijenjena na rezultate mjerenja u industrijskom naselju s relativno visokom koncentracijom amonijaka u zraku.

Literatura

1. Gentilizza, M.: Arh. hig. rada toksikol., 25 (1974) 435.
2. Measurement of Air Pollution, Department of Scientific Industrial Research, H. M. Stationary Office, London, 1957.
3. Selected Methods of Measuring Air Pollution, WHO Offset Publication No 24, Svjetska zdravstvena organizacija, Ženeva 1976.

4. Gentilizza, M., Fugaš, M., Valić, F.: Evaluation of the Acidimetric Hydrogen Peroxide Method for Measuring Sulphur Dioxide in Air, Proceedings of a Technical Conference on the Observation and Measurement of Atmospheric Pollution, Helsinki, 1973, WMO-No 368, World Meteorological Organization, Geneva 1974, p. 89.
5. National Research Council. Subcommittee on Ammonia: Ammonia, University Park Press, Baltimore 1979.
6. Fugaš, M., Pauković, R., Topolnik, Z.: Arh. hig. rada toksikol., 10 (1959) 155.
7. Šišović, A.: Uklanjanje utjecaja amonijaka pri acidimetrijskom određivanju sumporova dioksida, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1980.

Summary

THE DETERMINATION OF SULPHUR DIOXIDE BY THE ACIDIMETRIC METHOD IN THE PRESENCE OF AMMONIA

A possibility for correcting sulphur dioxide concentrations obtained by acidimetric titration in the presence of ammonia has been evaluated. It has been shown that both sulphur dioxide and ammonia can be efficiently collected in the same absorbing solution (0.06% H_2O_2). If the excess of ammonia or sulphur dioxide is determined by titration and total ammonia by the colorimetric method the bound sulphur dioxide can be calculated from the difference. The method has given good results with experimental samples and has been successfully applied in the field.

*Institute for Medical Research
and Occupational Health, Zagreb*

*Received for publication
April 3, 1981.*