

OCJENA METODE ZA ODREĐIVANJE
KONCENTRACIJE SULFATA
U LEBDECIM ČESTICAMA U ZRAKU

M. GENTILIZZA i V. VADIĆ

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

(Primljeno 15. I 1980)

U radu su prikazana naša iskustva na osnovi kritičkog provjeravanja metoda opisanih u literaturi za određivanje slobodne sumporove kiseline i sulfata u uzorcima lebdećih čestica.

Utvrđeno je da nije moguće odrediti slobodnu sumporovu kiselinu metodom mikrodifuzije u uzorcima lebdećih čestica koji su sakupljeni na filtrima od staklenih vlakana (tipa Gelman). Na filtrima od staklenih vlakana, odnosno na membranskim filtrima mogu se odrediti samo ukupni sulfati. Utvrđeno je da je metoda određivanja sulfata titracijom s barijevim perkloratom uz indikator thordin točna i osjetljiva metoda.

U svom prijašnjem radu (1) prikazali smo razine i odnose koncentracija sumporova dioksida i sulfata u zraku u različitim područjima.

Također smo raspravili i značenje prisutnosti sulfata u zraku sa zdravstvenog i ekonomskog stanovišta.

Međutim, poznato je da je točno određivanje malih količina slobodne sumporove kiseline i sulfata oduvijek predstavljalo velik problem istraživača. Tanner i Newman (2) su u svom iscrpnom kritičkom prikazu podijelili metode određivanja sulfata u lebdećim česticama na metode kojima se određuje ukupan sumpor u lebdećim česticama i na one metode kojima se određuju ukupni topljivi sulfati u lebdećim česticama. U vezi s prvim metodama treba spomenuti da je veliki dio, ali ne i sav sumpor u lebdećim česticama prisutan u obliku sulfata. Metode se temelje na tehnikama fluorescencije sa X-zrakama, elektronske spektroskopije i direktne plamene fotometrije.

Za određivanje ukupnih topljivih sulfata spominje se turbidimetrijska metoda (3) i metoda titracije s barijevim perkloratom uz indikator thorin (4, 5). Poznato je da je kod klasične turbidimetrijske metode uzrok netočnosti i nepreciznosti loša kontrola uvjeta nastajanja i nestabilnosti suspenzije. Ti se nedostaci mogu potpuno eliminirati jedino ako se za tu svrhu upotrijebi posebna aparatura (6).

U literaturi se posebno navode metode za određivanje slobodne sumporove kiseline, i to metodom mikrodifuzije po *Duboisu* (7) i metodom mjerenja kiselosti krutih čestica po *Comminsu* (8).

Svrha naših eksperimentalnih istraživanja bila je u početku uvođenje metode za odvojeno određivanje slobodne sumporove kiseline i sulfata u istom uzorku. Budući da se odjeljivanje sumporove kiseline nije moglo ostvariti filtrima kojima smo raspolagali, željeli smo u ovom radu prikazati svoja iskustva na temelju kritičkog provjeravanja metoda opisanih u literaturi sa svrhom da se za daljnji rad odabere pouzdana i precizna metoda određivanja sulfata u lebdećim česticama, za izvođenje koje nije potrebna skupa aparatura.

MATERIJALI I METODE

Većina istraživanja provodila se s laboratorijski pripremljenim uzorcima pomoću standarda sumporove kiseline na filtrima od staklenih vlakana. Za neka istraživanja upotrijebljeni su teflonski filtri, membranski filtri i filtri Whatman No. 1.

Slobodna sumporova kiselina određivala se metodom po *Comminsu* (8), tj. titracijom s natrijevim tetraboratom i retitracijom sa sumporovom kiselinom, uz indikator »brom-timolno modrilo«.

Za određivanje slobodne sumporove kiseline primijenila se i metoda po *Duboisu* (7) po kojoj se obavlja mikrodifuzija slobodne sumporove kiseline iz uzoraka lebdećih čestica na Petrijevu zdjelicu presvučenu otopinom natrijeve lužine, u mikrodifuzijskoj peći tijekom 24 sata pri temperaturi od 200°C. Nakon odjeljivanja, sumporova kiselina se određuje specifičnom metodom određivanja sulfata.

Koncentracija ukupnih sulfata određivala se titracijom s barijevim perkloratom u prisutnosti indikatora thorina pomoću EEL titratora (4, 5), nakon ekstrakcije dijela uzorka redestiliranom vodom u Soxhletovu aparatu i separacije kationa pomoću ionske izmjene (7). Pri primjeni filtara od staklenih vlakana tipa Gelman, filtri se prije uzimanja uzoraka moraju posebno obraditi (9).

Ukupni sulfati određuju se u uzorcima lebdećih čestica, koji se sakupljaju pomoću uređaja što prosisavaju velike volumene zraka (tijekom 24 sata oko 200 m³ zraka).

REZULTATI I DISKUSIJA

Određivanje slobodne sumporove kiseline

Metoda po Comminsu

Metoda nije specifična za određivanje slobodne sumporove kiseline jer se pomoću nje određuje ukupni aciditet.

Standardi sumporove kiseline nanoseni su na filtrir-papir Whatman No 1 i na filtre od staklenih vlakana. Filtri od staklenih vlakana nisu prikladni za ovo određivanje jer su lužnate reakcije, pa se čak i nakon pranja filtara (9) može dokazati samo oko 50% sumporove kiseline. Analiza uzoraka sumporove kiseline na papiru Whatman No. 1 izvršena je odmah i nakon 14 sati. Kako se vidi iz rezultata (tablica 1), ukoliko je analiza izvršena neposredno nakon nanošenja standarda na filtrir-papir, dokazane količine sumporove kiseline približno su jednake nanesenim standardima. Međutim, nakon 14 sati utvrđen je gubitak od oko 40%.

Tablica 1.
Određivanje H_2SO_4 Comminsovom metodom

Standardi H_2SO_4 μg	Dokazana količina H_2SO_4 u μg	
	Analiza izvršena odmah	Analiza izvršena nakon 14 sati
40	43,8	18,0
40	38,8	24,0
50	48,8	38,8
50	50,6	30,8
100	102,2	67,6
100	104,2	68,6

Budući da se redovito uzimaju uzorci tijekom 24 sata, pri ovom određivanju veliki je problem nestabilnost uzoraka.

Metoda po Duboisu

Istraživanja rađena sa standardima sumporove kiseline na filtrima od staklenih vlakana nisu dovela do odjeljivanja slobodne sumporove kiseline postupkom mikrodifuzije, već se ona jedino mogla odrediti u obliku ukupnih sulfata. Pokus je bio ponovljen nekoliko puta, no uvijek s istim rezultatom.

Benarie (10) je u želji da uspije mikrodifuzijom odijeliti slobodnu sumporovu kiselinu od ukupnih sulfata, pristupio posebnoj obradi filtara od staklenih vlakana prije uzimanja uzoraka pomoću koncentrirane

sumporove kiseline, sa svrhom da neutralizira alkalne tvari u samim filtrima. Cijeli je taj postupak tretiranja filtara vrlo dugotrajan, traje oko tri tjedna, jer treba mikrodifuzijom istjerati svu suvišnu kiselinu.

I nakon ovakvog tretiranja filtara od staklenih vlakana prije nanošenja standarda sumporove kiseline nismo uspjeli odijeliti sumporovu kiselinu mikrodifuzijom.

Izgleda da je za uspješnu mikrodifuziju vrlo važna kvaliteta filtara na kojima se uzimaju uzorci. *Dubois* nije u svom radu to dovoljno naglasio, već samo spominje da filter od staklenih vlakana ne smije imati visoku vrijednost za slijepi pokus. *Benarie*, istina, spominje određenu vrstu filtara od staklenih vlakana, ali navodi da se mogu upotrijebiti i drugi filteri od staklenih vlakana.

Za preliminarna ispitivanja upotrijebili smo posebne uzorke filtara od staklenih vlakana, koje nije čak trebalo ni posebno tretirati prije uzimanja uzoraka, s vrlo niskom vrijednosti za slijepi pokus, a ipak nismo mogli mikrodifuzijom odijeliti slobodnu sumporovu kiselinu.

Mikrodifuzijom smo samo uspjeli odijeliti oko 25% slobodne sumporove kiseline, kad smo upotrijebili neke posebne teflonske filtre. Naša se istraživanja s tim u vezi podudaraju s *Tannerovim* (2) istraživanjima. Spomenuti autori naglašavaju da su filteri od staklenih vlakana ili mnogi drugi od sintetskih materijala kao primjerice Acropore, Millipore i dr. prikladni za određivanje ukupnih sulfata, a ne za određivanje slobodne sumporove kiseline, jer već prilikom sakupljanja uzoraka dolazi do neutralizacije s lužnatim tvarima u samom filtracijskom materijalu. Prema iskustvu spomenutog autora jedino posebne vrste filtara od teflona, odnosno od kvarcnih vlakana, koji su prilično skupi i teže dostupni, omogućuju postupak mikrodifuzije slobodne sumporove kiseline.

Određivanje ukupnih sulfata

Izbor i priprema filtara

Pri uvođenju metoda za određivanje ukupnih sulfata upotrijebili smo membranske filtre tvrtke »Millipore« i filtre od staklenih vlakana tvrtke »Gelman«.

Potrebno je naglasiti da se i filteri od staklenih vlakana međusobno razlikuju. Ranije spomenuti ogledni uzorci filtara od staklenih vlakana mogli su se upotrijebiti za sakupljanje i analizu sulfata bez prethodnog pranja. Međutim, kad smo primijenili filtre od staklenih vlakana tvrtke »Gelman«, bilo je praktički nemoguće odrediti pri titraciji završnu točku iako se titracija provodila na EEL-titratoru. Primjenom *Scaringelijeve* postupka (9) za pranje filtara bio je ovaj problem riješen.

Prema našem iskustvu najprikladniji su za određivanje sulfata membranski filteri tvrtke »Millipore«. Prednosti ovih filtara su što ih nije potrebno podvrgavati postupku pranja i što imaju vrlo niske vrijednosti

sulfata za slijepi pokus. Međutim, ako se želi u uzorcima lebdećih čestica odrediti i amonijev ion, ne mogu se upotrijebiti zbog vrlo visoke vrijednosti amonijeva iona u neupotrijebljenom filtru. U tom slučaju upotrebljavaju se oprani filtri od staklenih vlakana tipa Gelman. Ovakvo oprani filtri mogu se upotrijebiti i nakon nekoliko mjeseci ako su zaštićeni folijom.

Istraživanje svake pojedine faze određivanja sulfata

Određivanje sulfata sastoji se od sljedećih faza: ekstrakcije uzorka redestiliranom vodom u Soxhletovom aparatu, odjeljivanje kationa pomoću ionske izmjene, isparavanje i titracija uzorka.

Svaka je faza posebno istraživana sa standardima sumporove kiseline kako bi se nedostaci svake pojedine faze mogli uočiti, odnosno eliminirati.

I kod ekstrakcije i u daljnjim fazama utvrđeno je da treba upotrebljavati redestiliranu vodu umjesto destilirane. Utvrđeno je da je potrebno vrijeme ekstrakcije oko četiri sata.

Odjeljivanju kationa pomoću ionske izmjene treba obratiti osobitu pažnju jer ta faza može biti izvor mnogim greškama. Regeneracija kolona mora se obaviti neposredno prije svake upotrebe. Osobito je važno dobro ispiranje kolona nakon regeneracije zbog toga što se titracija uzorka s barijevim perkloratom zbiva u pH-području $2,5 \leq \text{pH} \leq 4,0$. Utvrđeno je da se povoljno područje pH, koji nakon ispiranja kolona ne smije biti niži od 2,5, postiže ispiranjem kolona 7—8 puta sa po 10 cm³ redestilirane vode.

Kvantitativno prenošenje uzorka provodi se dodavanjem 7 puta po 10 cm³ redestilirane vode.

Isparavanje uzoraka najbolje je provoditi infracrvenim lampama jer vodena kupelj može biti izvor kontaminacije.

Treba također obratiti pažnju na čistoću etanola koji se dodaje pri razvoju boje. Zato je potrebno testirati svaku novu pošiljku jer se događa da neke, iako su deklarirane kao analitički reagens p. a., dovode do negativne interferencije, tj. do nemogućnosti izvršenja analize.

Ispitivanje osjetljivosti, pouzdanosti i ponovljivosti metode

Donja granica osjetljivosti metode određena je prema principu da razlika između vrijednosti najnižeg uzorka i slijepog pokusa iznosi najmanje tri standardne devijacije slijepog pokusa. Pod uvjetom da se prilikom određivanja sulfata uzima 1/4 uzorka lebdećih čestica (ostali dio se obično upotrebljava za analizu metala), te da se neposredno prije titracije vodeni ekstrakt nadopuni na 50 cm³ i za analizu otpipetira alikvot od 5 cm³, aritmetička sredina \bar{x} potroška 5 mol m⁻³ Ba (ClO₄)₂ u cm³ za slijepi pokus za N = 20 iznosi 0,0019, procijenjena standardna devijacija 0,0014, odnosno donja granica osjetljivosti metode iznosi 0,006 cm³ 5 mol m⁻³ Ba(ClO₄)₂, što odgovara oko 3 μg SO₄²⁻ u alikvotu od 5 cm³. Uz

pretpostavku da se za 24-satni uzorak lebdećih čestica sakupi oko 200 m³ zraka, donja granica osjetljivosti metode za određivanje sulfata je oko 0,5 µg/m³.

Pouzdanost metode ispitivana je standardima sumporove kiseline, te su na tablici 2. prikazane vrijednosti standarda sulfata i one dobivene analizom.

Tablica 2.
Ispitivanje pouzdanosti metode

Oznaka	µg SO ₄ ²⁻	
	Standardi (x)	Vrijednosti dobivene titracijom (y)
1	10	10,3
2	20	20,6
3	30	30,1
4	40	40,2
5	50	50,7
6	75	73,9
7	100	101,1
8	125	124,8
9	150	150,1
10	175	174,9
11	200	199,8

$$y = 0,36 (\pm 0,30) + 0,997 (\pm 0,003)x$$

Razlika između vrijednosti standarda i onih dobivenih analizom nije statistički značajna ($P > 0,05$), što znači da je metoda pouzdana.

Da bismo ispitali ponovljivost metode, priredili smo paralelne uzorke standarda. Na tablici 3. prikazane su vrijednosti standarda i dobivene vrijednosti dvaju paralelnih određivanja. Razlika među dobivenim rezultatima nije statistički značajna ($P > 0,05$) što dokazuje da je metoda ponovljiva. Provjera značajnosti razlika među aritmetičkim sredinama standardnih i opaženih vrijednosti (tablice 2, 3) izvršena je metodom t-testa.

ZAKLJUČAK

Na osnovi naših eksperimentalnih istraživanja, utvrdilo se da nije moguće odrediti slobodnu sumporovu kiselinu metodom mikrodifuzije u uzorcima, koji su sakupljeni na filtrima od staklenih vlakana (tipa Gelman). Na jednoj vrsti teflonskih filtara uspjelo se odvojiti svega 25% sumporove kiseline.

Tablica 3.
Ispitivanje ponovljivosti metode

Standardi	$\mu\text{g SO}_4^{--}$	
	Vrijednosti dobivene titracijom dvaju paralelnih uzoraka standarda	
	A (x)	B (y)
10	10,0	10,5
20	20,6	20,6
30	30,1	30,1
40	40,2	40,2
50	50,2	51,2
75	74,1	73,6
100	101,8	100,4
125	124,8	124,8
150	150,1	150,0
175	174,5	175,4
200	199,8	199,7

$$y = 0,09 (\pm 0,36) + 0,999 (\pm 0,003)x$$

U uzorcima lebdećih čestica sakupljenih na filtrima tipa Gelman, odnosno na membranskim filtrima (Millipore) mogu se odrediti samo ukupni sulfati.

Metoda određivanja sulfata titracijom s barijevim perkloratom uz indikator thorin je pouzdana, osjetljiva i ponovljiva metoda. Nedostaci su joj što je dosta skupa zbog upotrebe apsolutnog etilnog alkohola i što analiza dugo traje.

Međutim za sada je to jedina prikladna i pouzdana metoda određivanja sulfata u lebdećim česticama, za čije izvođenje nije potrebna skupa oprema, pa se zbog navedenih prednosti preporučuje.

Literatura

1. Gentilizza, M., Vadić, V., Fugaš, M.: *Zaštita atmosfere*, 13 (1979) 3.
2. Tanner, L. R., Newman, L.: *J. Air Poll. Control Assoc.*, 26 (1976) 737.
3. Toennies, G., Bakay, B.: *Anal. Chem.*, 25 (1953) 160.
4. Fritz, J. S., Yamamura, S. S.: *Anal. Chem.*, 27 (1955) 461.
5. *Method of Measuring Air Pollution*, OECD, Paris 1964.
6. Coleman, R. L., Shults, W. D., Kelley, M. T., Dean, J. A.: *Anal. Chem.*, 44 (1972) 1031.
7. Dubois, L., Baker, C. J., Teichman, T., Zdrojewski, A., Monkman, J. L.: *Mikrochimica Acta* (Wien), (1969) 269.
8. Commins, B. T.: *Analyst* (London), 88 (1963) 364.
9. Scaringelli, F. P., Regme, K. A.: *Anal. Chem.*, 41 (1969) 707.
10. Benarie, M., Menard, T., Nonat, A.: *Atm. Environ.*, 7 (1973) 403.

Summary

EVALUATION OF THE METHOD FOR THE DETERMINATION
OF SULPHATE CONCENTRATIONS IN AIRBORNE PARTICLES

The paper deals with the author's own experience which is based on critical evaluation of the methods described in literature for the determination of free sulphuric acid and sulphates in samples of airborne particles.

It has been found that it is not possible to determine free sulphuric acid by the method of microdiffusion in samples of airborne particles collected on glass fibre filters type Gelman. On one type of teflon filters only 25% of free sulphuric acid was separated.

In the samples of airborne particles collected on Gelman filters and on membrane filters only total sulphates can be determined. By means of the standard sulphuric acid it was established that the determination of sulphates in samples of airborne particles by titration with barium perchlorate with thorin as indicator is a reliable, sensitive and reproducible method. If it is assumed that about 200 m³ air is collected in a 24-hour sample, the lower limit of sensitivity of this method is about 0.5 µg SO₄⁻ /m³ air.

*Institute for Medical Research and
Occupational Health, Zagreb*

*Received for publication
January 15, 1980*