

Arh. hig. rada, 25 (1974) 435

PRIKAZ METODA ZA ODREĐIVANJE SUMPOROVA DIOKSIDA U ATMOSFERI

MIRJANA GENTILIZZA

*Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada
Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti, Zagreb*

(Primljeno 27. VI 1974)

Prikazane su metode za određivanje sumporova dioksida u atmosferi. Potanje su opisane metode koje se češće upotrebljavaju za određivanje sumporova dioksida. Kod poznatijih metoda naglašena je prikladnost za terensku, odnosno laboratorijsku primjenu.

Sumporov dioksid ubraja se među najpoznatija i najvažnija onečišćenja atmosfere. Nastaje kao produkt izgaranja goriva, te je zbog toga vrlo raširen i prisutan u najvišim koncentracijama, pa njegovo štetno djelovanje dolazi više do izražaja.

U svim zemljama gdje se organizirano provodi kontrola onečišćenja atmosfere određuje se sumporov dioksid kao osnovno onečišćenje. Na taj način dobivene vrijednosti za sumporov dioksid mogu poslužiti kao pokazatelj onečišćenja pojedinog područja.

Sumporov dioksid u atmosferskim uvjetima može djelovati i kao reducens i kao oksidans. Također je vrlo važna i sposobnost sumporova dioksida da reagira fotokemijski ili katalitički s tvarima u atmosferi.

Rezultat tih reakcija je nastajanje sumporova trioksida, sumporne kiseline i sulfata.

Pri odabiranju metoda za određivanje sumporova dioksida javlja se problem jer najčešće metode određivanja nisu specifične. Postoji niz metoda koje se osnivaju na općim svojstvima što ih imaju i ostala onečišćenja atmosfere kao što je npr. kiselost ili vodljivost. Slaganje rezultata između različitih metoda najčešće nije najbolje jer je svaka metoda podvrgnuta različitim interferencijama (1).

PRIKAZ METODA

Metode određivanja sumporova dioksida u ovom prikazu svrstane su u četiri skupine i to u metode koje se osnivaju na određivanju sulfata nastalog oksidacijom, metode kojima se određuju sulfiti, metode gdje se izravno određuje plinoviti sumporov dioksid i u ostale metode.

1. Metode koje se osnivaju na određivanju sulfata nastalog oksidacijom

1.1. Metoda olovnog dioksida

Služi samo kao indeks aktivnosti sumporova dioksida u atmosferi, kao mjera njegova efekta na građevne i konstrukcijske materijale. Metoda se osniva na mjerenju količine sulfata nastalog u reakciji između sumporova dioksida u atmosferi i izloženog olovnog dioksida u obliku paste. U početku su se za tu svrhu upotrebljavale tzv. olovne svijeće (2), koje su se izlagale kroz mjesec dana, a sadržaj sulfata određivao se gravimetrijski (nakon precipitacije sulfata). Ta se metoda po svom karakteru može usporediti sa sakupljanjem sedimenta u sedimentatoru, tj. to nisu precizne metode, već samo grubi pokazatelji. Mnogi su autori kasnije modificirali tu metodu, i to i s obzirom na analizu i s obzirom na način pripreme površine olovnog peroksida.

Hickey i Hendrickson (3) na osnovi eksperimenata iznose da specifična površina olovnog dioksida mora biti veća od $6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Kanno (4) umjesto gravimetrijske analize sulfata određuje sulfate kolorimetrijski s barijevim kloranilatom i skraćuje mjerno razdoblje od mjesec dana na deset dana. *Bowden* (5) određuje sulfate na taj način da pomoću ionskog izmjenjivača prevodi olovni sulfat u sumpornu kiselinu, koju određuju titracijski sa standardnom lužinom uz BDH 4,5 indikator. *Vijan* (6) predlaže umjesto gravimetrijskog određivanja sulfata u olovnim svijećama spaljivanje osušenog i izvaganog taloga pri visokoj temperaturi u atmosferi kisika u indukcijskoj peći, a oslobođeni sumporov dioksid titrira se jodimetrijski.

Huey (7) se koristi za tu svrhu turbidimetrijskim određivanjem, a olovni dioksid umjesto u obliku olovne svijeće nalazi se presvučen na plastične Petrijeve zdjelice. Zbog primjene turbidimetrijske metode povećava se osjetljivost metode, tako da je dovoljno vrijeme izlaganja od jednog dana.

Boulerice i Brabant (8) u svom eksperimentalnom radu koristili su se staklenim pločama presvučenim olovnim dioksidom (površina 100 cm^2), a količina sumporova dioksida izračuna se iz razlike u težini prije i poslije uzimanja uzorka. Svakako da je za tu svrhu predviđen zaklon koji sprečava nagomilavanje prašine. Rezultati se dobro slažu s rezultatima dobivenim klasičnom olovnom svijećom.

Rayner (9) određuje sulfate titracijom s barijevim perkloratom uz indikator thorin i prethodno tretiranje amonijevim karbonatom.

1.2. Turbidimetrijska metoda (2, 10)

Kao apsorpcijska otopina upotrebljava se otopina kalijeva klorata. Sumporov dioksid se oksidira kalijevim kloratom do sumporne kiseline. Nastala sumporna kiselina se dalje tretira barijevim kloridom, nastaje talog barijeva sulfata. Po intenzitetu mutnoće određuje se sumporov dioksid. Osjetljivost metode je oko 2 $\mu\text{g SO}_2/3$ ml apsorpcijskog sredstva. Ova metoda spada u starije metode određivanja i u novije se vrijeme rijetko primjenjuje za određivanje sumporova dioksida.

1.3. Metoda barijeva kloranilata (11, 12)

Sumporov dioksid hvata se u otopinu vodikova peroksida i pritom se oksidira u sulfat-ion. Metoda se osniva na reakciji između krutog barijeva kloranilata i sulfata u etilnom alkoholu pri pH=4. Pritom se oslobađa obojeni kiseli kloranilat ion. Barijev sulfat i suvišan barijev kloranilat odstrane se filtracijom, a intenzitet nastale boje određuje se spektrofotometrijski kod 530 nm. Osjetljivost metode je oko 2 ppm sulfata.

1.4. Konduktometrijska metoda (2, 13)

Otopina vodikova peroksida služi kao apsorpcijsko sredstvo. Princip metode je oksidacija sumporova dioksida u sumpornu kiselinu pomoću vodikova peroksida. Nastala kiselina određuje se mjerenjem električne vodljivosti. Osjetljivost metode je 0,01—2 ppm. Ova se metoda prije mnogo upotrebljavala za određivanje sumporova dioksida (14). Poznati Thomasov automatski uređaj za registraciju osniva se također na mjerenju električne vodljivosti (15). Međutim posljednje vrijeme razni autori ističu da su rezultati za sumporov dioksid dobiveni metodom mjerenja električne vodljivosti u usporedbi s drugim metodama viši (16, 17, 18, 19) i da prema tome ne daje realne rezultate.

1.5. Peroksidna (acidimetrijska) metoda (20, 21)

Peroksidna metoda predstavlja standardni britanski postupak za rutinsko određivanje sumporova dioksida u atmosferi naselja. Apсорpcijska otopina je 10/0-tna otopina vodikova superoksida. Princip metode je slijedeći: sumporov dioksid se prigodom apsorpcije oksidira vodikovim superoksidom u sumpornu kiselinu, koja se titrira sa standardnom otopinom natrijeva tetraborata (boraksa) uz indikator BDH 4,5. Osjetljivost metode je od 0.01 do 10 ppm.

Metoda nije specifična za sumporov dioksid jer na rezultat utječu i druge alkalne i kisele tvari. Od alkalnih tvari spominje se uglavnom amonijak, a od kiselih tvari male količine solne kiseline. Utjecaj ugljikova dioksida za vrijeme titracije eliminira se primjenom specijalnog indikatora BDH 4,5.

U literaturi se navode različita mišljenja o toj metodi. Neki autori (20) u prilog toj metodi pretpostavljaju mogućnost neutraliziranja alkal-

nih plinova drugim kiselim plinovima, pa rezultati dobiveni tom metodom ipak navodno prikazuju stvarnu koncentraciju sumporova dioksida. Spominje se i mogućnost da iznimno u nekim područjima mogu dominirati i alkalne tvari nad kiselim tvarima, te su u tom slučaju rezultati određivanja sumporova dioksida negativni. Postoji i mišljenje (13) da se tom metodom dobivaju pogrešni rezultati, jer prisutnost kiselih plinova uvjetuje nepravilno visoke rezultate i obratno, da alkalni plinovi daju nepravilno niske rezultate. Uspoređujući rezultate acidimetrijske metode i specifične sulfatne metode kroz dvogodišnje mjerno razdoblje autori (22) su utvrdili da iako acidimetrijska metoda ne daje pouzdane koncentracije sumporova dioksida za pojedine dane, ipak može dati realnu sliku srednjih mjesečnih i godišnjih vrijednosti sumporova dioksida u gradskom području. Uzme li se u obzir njezina jednostavnost, brzina te okolnost da je metoda vrlo jeftina, može se smatrati vrlo prikladnom za terenska mjerenja.

1.6. Modificirana peroksidna metoda (23)

I u modificiranoj peroksidnoj metodi apsorpcijska je otopina također otopina vodikova peroksida. Modifikacija postupka sastoji se u tome da se neposredno prije acidimetrijske titracije uzorka sa standardnom otopinom natrijeva tetraborata odredi električna vodljivost otopine pomoću konduktometra (24). Titracijom s natrijevim tetraboratom određuje se samo slobodna sumporna kiselina nastala oksidacijom sumporova dioksida. Mjerenjem električne vodljivosti prije titracije uzoraka određuje se ukupna vodljivost u uzorku, tj. vodljivost koja potječe i od slobodne sumporne kiseline i od dijela sumporne kiseline koji se vezao u uzorku s alkalnim tvarima iz atmosfere (vezana kiselina). Podatak o količini vezane kiseline iskorištava se za korekciju rezultata dobivenih acidimetrijskom titracijom, koji su često zbog prisutnosti amonijaka ne-realno niski, pa čak i negativni.

Prema mišljenju autora (16, 17) pokušaj korekcije rezultata dobivenih standardnom britanskom metodom dopunskim mjerenjem vodljivosti pomoću modificirane peroksidne metode ne daje zadovoljavajuće rezultate.

Osim sumporova dioksida i druge tvari doprinose povećanju vodljivosti, pa su rezultati za sumporov dioksid dobiveni peroksidnom metodom realniji od korigiranih rezultata.

1.7. Sulfatna (Thorin) metoda

Apsorpcijska otopina je otopina vodikova peroksida. Princip metode: za vrijeme uzimanja uzoraka sumporov se dioksid oksidira vodikovim peroksidom u sumpornu kiselinu, koja se u daljnjoj reakciji određuje u obliku sulfata titracijom s otopinom barijeva perklorata uz indikator thorin pomoću EEL titratora (23). U pomanjkanju EEL titratora može se uspješno primijeniti i vizualna titracija. Barij se spaja sa sulfatima

u barijev sulfat, a prva suvišna kap barija reagira s indikatorom thori-
nom što dovodi do promjene boje iz žute u narančastožutu. Za titraciju
je vrlo važno održavanje optimalnih pH uvjeta (2,5—4,0), kao i primjena
određenih organskih otapala. Osjetljivost metode je oko 10 µg u uzorku.

Prednost određivanja sumporova dioksida u obliku sulfata pred acidi-
metrijskom metodom očituje se u većoj selektivnosti. Ovom se metodom
određuju samo sulfati koji potječu od oksidacije sumporova dioksida, jer
se ostali sulfati, koji su vezani s pojedinim metalima ili s amonijakom
uklanjaju, odnosno talože na filtrir-papiru, koji se redovito uvijek stavlja
ispred plinske ispiralice u kojoj se hvata sumporov dioksid. Na isti se
način uklanja i sumporna kiselina. Važno je istaknuti da je ova metoda
uza sve prednosti ipak u usporedbi s acidimetrijskom metodom za širu
primjenu vrlo skupa i da nije tako lako izvodljiva.

U literaturi je ova metoda bila poznata za određivanje sulfata u vodi,
i to najprije za izravno titracijsko određivanje makrokoličina sulfata
(25) uz indikator Alizarin crveni S, a titracija se odvijala u 30—40%-tnom
alkoholu. Zatim su mijenjanjem uvjeta reakcije, tj. povećanjem koncentracije
etilnog alkohola na 80—90%, uz indikator thorin određene i mi-
krokoličine sulfata (26). Da bi povećali osjetljivost, *Menis* i sur. (27) pri-
mijenili su automatsku spektrofotometrijsku titraciju na osnovi isku-
stva ranijih istraživača (28). Titracija se odvijala u smjesi izoamilnog al-
kohola i metanola.

Kasnije je *Persson* (29) opisao automatsku kolorimetrijsku metodu za
određivanje sulfata (od 0 do 10 µg/ml) uz indikator thorin. Isti je autor
ispitivao razna otapala pri titraciji: metanol, izopropanol, etanol, aceton
i dioksan. Najbolje rezultate pokazao je dioksan, a odmah za njim eta-
nol i izopropanol.

2. Metode kojima se određuju sulfiti

2.1. Metoda određivanja pomoću otopine joda (21, 30)

Ova metoda spada u starije metode određivanja sumporova dioksida.
Apsorpcijska otopina je otopina natrijeve lužine. U reakciji sa sumporo-
vim dioksidom nastaje sulfid ion koji se nakon dodatka kiseline titrira
standardnom otopinom joda. Osjetljivost metode je 0,1 ppm. Nedostatak
je metode nestabilnost otopina sulfita, koja se još više povećava zbog pri-
sutnosti alkalija i kontakta s kisikom za vrijeme uzimanja uzoraka. U li-
teraturi se navodi da nije prikladna za terenska ispitivanja bez pokret-
nog laboratorija koji omogućava analizu uzoraka neposredno nakon nji-
hova uzimanja. Spominje se da kod niskih koncentracija sumporova di-
oksida ne dolazi do značajnijih promjena koncentracije unutar dvadeset
četiri sata. Međutim, na osnovi naših iskustava ni ova mjera ne pomaže,

2.2. Alkalna metoda (21)

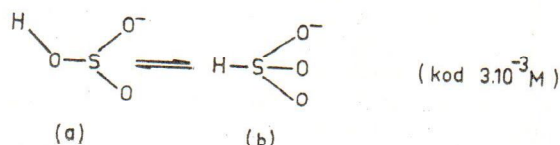
Apsorpcijska otopina je standardna otopina natrijeve lužine. Višak na-
trijeve lužine određuje se titracijom sa standardnom kiselinom. Iako je
metoda vrlo brza, nedostatak joj je nestabilnost uzoraka.

2.3. Fuksinska ili rozanilinska metoda (21)

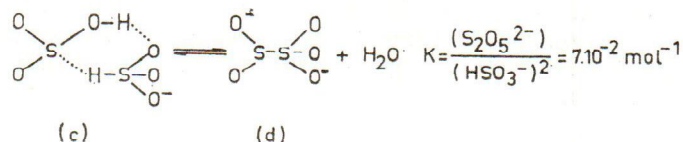
I kod ove se metode primjenjuje otopina natrijeve lužine kao apsorpcijska otopina. Nastaje otopina sulfita, koja u daljnjoj reakciji s fuksinom stvara obojeni spoj koji se određuje kolorimetrijski.

Modifikacija ove metode (30, 2, 31) sastoji se u dodatku 5% -tnog glicerola u otopinu natrijeve lužine, radi povećanja stabilnosti otopina sulfita. Osjetljivost metode je 0,01 ppm za uzorak od 40 l hvatan u 10 ml apsorpcijskog sredstva.

Kolthoff i Miller (32) navode postojanje dvaju tautomernih oblika za sumporov dioksid u vodenim otopinama, dok novija istraživanja (33) navode četiri tautomerna oblika. Kod niskih koncentracija postoje ovi tautomeri (a, b):



Kod viših koncentracija ($10^{-2} M$) tautomeri a i b međusobno se spajaju dajući tautomer (c), koji je u ravnoteži s disulfit-ionom (d):



Radi sprečavanja oksidacije sulfita dodaju se u natrijevu lužinu inhibitori, tj. razni alkoholi, uglavnom 5% -tni glicerol (34, 35). Spominje se još i primjena izopropilnog alkohola (36).

Autori su (37) ispitivali vrijednost sredstava za stabilizaciju pri određivanju sumporova dioksida u atmosferi i ustanovili da sredstva za stabilizaciju ne zaštićuju sumporov dioksid od oksidansa koji se nalaze u atmosferi i da se metode koje za apsorpcijsku otopinu upotrebljavaju natrijevu lužinu ili natrijevu lužinu uz sredstva za stabilizaciju ne mogu nikako preporučiti.

2.4. Metoda jod-tiosulfata (21)

Kao apsorpcijska otopina za sumporov dioksid služi standardna otopina joda u kalijevu jodidu. Dolazi do oksidacije sumporova dioksida i redukcije joda u jodid. Količina joda koja pri tom nije proreagirala određuje se standardnom otopinom natrijeva tiosulfata. Nedostaci su te metode da za vrijeme sakupljanja uzorka nešto joda ishlapi, zatim da nije specifična metoda, jer i druge reducirajuće tvari, npr. sumporovodik, re-

agiraju s jodom, a i jodid se djelomično oksidira u jod sa zrakom za vrijeme uzimanja uzoraka. Osim za pojedinačna mjerenja u literaturi se spominje i njezina primjena u aparatima za kontinuiranu registraciju koncentracije sumporova dioksida. Ovisno o tipu aparata, osjetljivost je vrijednosti od 0,01 do 1,0 ppm. Pripada u starije metode, pa se u novije vrijeme ne upotrebljava mnogo.

2.5. Metoda atomske apsorpcijske spektrofotometrije (38)

Apsorpcijska otopina za sumporov dioksid je alkalna otopina živina oksida. Tom se metodom indirektno određuje sulfid ion, odnosno sumporov dioksid. Metoda se osniva na vrlo stabilnom sulfito-merkurat kompleksu. Dodatak sulfid iona živinom II oksidu uvjetuje da živa iz krutog stanja prijeđe u topljivi kompleks, što dovodi i do proporcionalnog porasta atomske apsorpcije žive.

2.6. Fluorimetrijska metoda (39, 40)

Kod ove je metode apsorpcijsko sredstvo otopina tetrakloromerkurata, a također se primjenjuje Schiffova reakcija. Princip metode: otopini bisulfita doda se određena količina formaldehida, nastaje formaldehid bisulfid kompleks, koji reagira s fluorescentnom molekulom u smislu gašenja fluorescencije stvarajući ili posve nefluorescentni ili slabo fluorescentni spoj. Fluorescentni reagens je 5-aminofluorescein. Interferencije raznih kationa nisu značajne. Osjetljivost metode je 0,02 µg/ml sumporova dioksida u tetrakloromerkuratu.

2.7. Metoda pararozanilin hidroklorida (41, 2)

Kao apsorpcijska otopina za sumporov dioksid služi otopina tetrakloromerkurata. Nastaje stabilan kompleks diklorosulfidomerkurat (II) $(\text{HgCl}_2\text{SO}_3)^{2-}$, koji s pararozanilin hidrokloridom uz formaldehid daje obojeni spoj, a taj se određuje spektrofotometrijski pri valnoj duljini od 560 nm. Ova *West-Gaekeova* metoda je specifična metoda za određivanje sumporova dioksida. Razni spojevi sumpora koji kod ostalih metoda smetaju ne utječu na ovu reakciju. Jedine značajnije smetnje su dušikov dioksid i ozon. Osjetljivost metode je od 0,005 do 5 ppm.

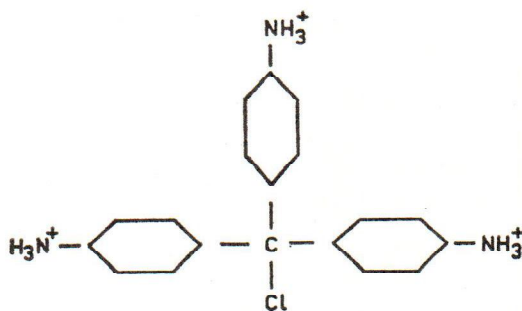
West i Gaeke (41) pretpostavljali su u početku da pri apsorpciji sumporova dioksida u tetrakloromerkurat nastaje disulfidomerkurat $(\text{Hg}(\text{SO}_3)_2)^{2-}$. Kasnije su *Nauman* i suradnici (42) studirali sastav kompleksa živina klorida i sumporova dioksida i ustanovili su da nastaje kompleks diklorosulfidomerkurat (II) $(\text{HgCl}_2\text{SO}_3)^{2-}$.

Isti su autori ispitali mehanizam reakcije između sumporova dioksida, pararozanilina i formaldehida (42). Mnogo godina se primjenjivala Schiffova reakcija za određivanje aldehida s bojom iz grupe fuksina i sumporovim dioksidom koji je služio za obezbojenje boje. Spomenuti autori navode da je *Steigman* prvi primijenio taj isti tip reakcije za određivanje sumporova dioksida, tj. upotrijebio je kao reagens kiselu otopinu fuksina i otopinu formaldehida. Kasnije su *Atkin* (34), *Urone* i *Boggs*

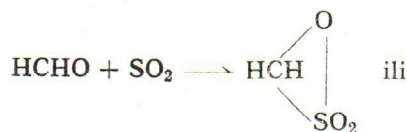
(35), West i Gaeke (41) izvršili razne modifikacije ove reakcije za određivanje sumporova dioksida u atmosferi.

Mehanizam Schiffove reakcije proučavan je vrlo mnogo i na kraju su se pojavila u literaturi tri predložena reakcijska mehanizma. Prvi pretpostavlja stvaranje Schiffove baze, drugi stvaranje sulfoamino kiseline, a treći nastajanje sulfonske kiseline.

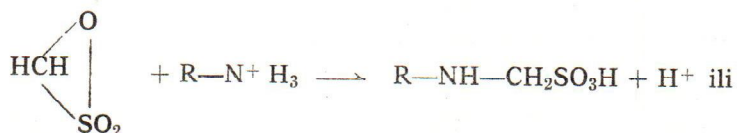
Da bi ustanovili koji je od ova tri reakcijska mehanizma ispravan, Nauman, West i dr. (42) izvršili su spektrofotometrijska proučavanja spomenute reakcije. Prema njihovim ispitivanjima mehanizam reakcije je slijedeći: pararozanilin se obezboji vodikovim ionom i nastaje bezbojna anilinska sol:



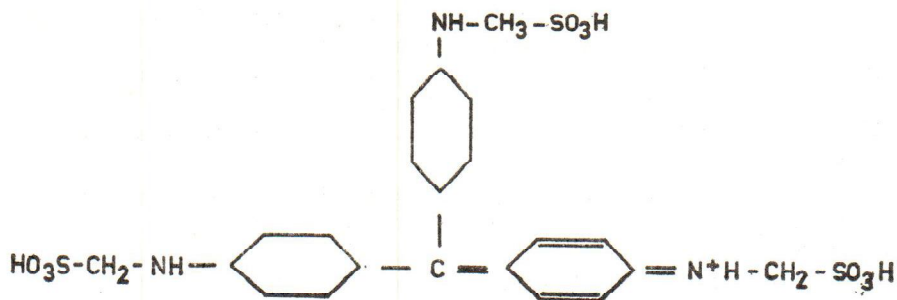
Formaldehid ne utječe na ovu reakciju oduzimanja boje, nego se spaja sa sumporovim dioksidom ovako:



Ovaj spoj zatim u reakciji s pararozanilinom daje sulfonsku kiselinu:



Prema tome izgleda da je treći mehanizam ispravan jer kao produkt nastaje sulfonska kiselina. Nastali purpuni spoj s apsorpcijskim maksimumom od 560 nm je ove strukturne formule:



Radovi *Patea* i suradnika (43) međutim pretpostavljaju spajanje samo jedne molekule sumporova dioksida s pararozanilinom. U svom radu *Huit* i *Lodge* (44) pretpostavljaju u vezi s tim postojanje ravnoteže između smjese mono, di i trisupstituiranih parorozanilin formaldehid SO₂ reakcijskih produkata.

Već prilikom objavljivanja svoje nove metode pararozalin hidroklorida, autori su (41) primijetili da dolazi do interferencije dušikova dioksida ako je on prisutan u koncentraciji većoj od 2 ppm. U svojoj daljnjoj publikaciji (45) opisali su postupak kojim se ta interferencija može spriječiti dodatkom sulfaminske kiseline u apsorpcijsku otopinu.

Pate i suradnici (46) nisu dobili pouzdane rezultate ovim navedenim postupkom, jer dodatak sulfaminske kiseline u apsorpcijsku otopinu tetrakloromerkurata (TCM) uvjetuje stvaranje nove interferencije s kisikom. Zbog toga spomenuti autori predlažu da se sulfaminska kiselina dodaje uzorku tek neposredno prije razvoja boje. Naime, *Pate* i suradnici pretpostavljaju da nitriti napadaju tek obojeni reakcijski produkt pararozanilin-formaldehid-sumporov dioksid, a ne sulfid ion. Međutim, po mišljenju *Mueller*a i sur. (47) ova pretpostavka nije još posve sigurna. Autori (48) na osnovi eksperimentalnih rezultata potvrđuju postavku *Patea* i suradnika. *Zurlo* i *Griffini* (49) dodaju za razgradnju nitrita o-toluidin.

U svrhu povećanja stabilnosti *Trieff* i sur. (50) preporučuju dodatak akacije (gummi arabicum) u apsorpcijsku otopinu tetrakloromerkurata. U literaturi je naime akacija naišla na široku primjenu uglavnom kao sredstvo za stabilizaciju različitih taloga (51, 52). Preferira se upotreba akacije pred želatinom jer se vrlo teško može dobiti želatina bez sulfata (gummi arabicum je moguće dobiti s manje od 0,02% sulfata) (53).

Scaringelli i sur. (54) predlažu u svrhu povećanja stabilnosti zbog djelovanja metala dodatak dinatrijeve soli EDTA.

Pri primjeni ove metode potrebno je obratiti pažnju da pararozanilin bude određene kvalitete. Smatra se da preparat s maksimumom apsorpcije od 543 nm ne sadržava nepoželjnih nečistoća i da se može primijeniti za analizu, a da onaj s maksimumom apsorpcije od 545 nm ne zadovolja-

va (43). *Scaringelli* i sur. (55) predlažu poseban način čišćenja pararozanilin hidroklorida. *King* (56) iznosi postupak rekristalizacije pararozanilin hidroklorida. Prema našim iskustvima reagens je zadovoljavao bez daljnjih postupaka čišćenja, ukoliko je odgovarao iznesenim kriterijima (43). *Bethge i Carlson* (57) umjesto pararozanilina predlažu primjenu paranitroanilina.

S obzirom na koncentraciju apsorpcijske otopine prema ispitivanjima *Scaringellija* i suradnika (58) može se umjesto 0,1 M otopine tetrakloromerkurata (41) uspješno upotrijebiti 0,01 M otopina tetrakloromerkurata, što predstavlja veliku uštedu s obzirom na skupoću živinih soli.

Na osnovi naših iskustava ova se metoda može preporučiti kao vrlo dobra specifična metoda za laboratorijske svrhe. Za određivanje 24-satnih koncentracija sumporova dioksida ne zadovoljava jer često, vjerojatno zbog neke katalitičke reakcije, daje mnogo niže rezultate. U literaturi se ističe laka adaptacija West-Gackcove metode za kontinuiranc automatske instrumente s registracijom (59, 60).

Guilbault i Roman (61) primijenili su otopinu tetrakloromerkurata kao podlogu za određivanje sumporova dioksida u atmosferi pomoću piezokristalnih detektora. Tetrakloromerkurat adsorbira u 15 minuta 0,18 do 4,01 μg sumporova dioksida. Adsorbirani sumporov dioksid smanjuje amplitudu titranja oscilirajućeg piezokristala. Nastala promjena frekvencije ΔF oscilirajućeg piezokristala izračuna se iz *Sauerbreyeve* jednadžbe. Količina SO_2 očita se iz baždarne krivulje uzimajući u obzir odgovarajuću vrijednost ΔF .

2.8. Kulometrijska metoda

Za određivanje sumporova dioksida primjenjuje se indirektni ili sekundarni tip kulometrijske analize (2, 24) koji se bazira na principu da sumporov dioksid kvantitativno reagira s bromom ili jodom koji se stvaraju elektrolizom otopine bromida ili jodida u kojoj se sumporov dioksid adsorbira. Bez prisutnosti sumporova dioksida postoji određena ravnoteža između koncentracije kalijeva bromida (jodida) i broma (joda), koji nastaje elektrolizom. Sumporov dioksid reagira s bromom (jodom), dolazi do poremećaja ravnoteže, odnosno do smanjenja koncentracije broma (joda), proporcionalno koncentraciji sumporova dioksida, što se onda registrira pomoću osjetljivih instrumenata.

Najčešće se ova metoda koristi za automatske uređaje, pa se uzorak koji sadržava sumporov dioksid direktno provodi u elektrolitsku ćeliju. U ovisnosti o tipu kulometra, postoje različiti tipovi ovih uređaja. Osjetljivost varira u ovisnosti o tipu aparata, kod starijih tipova ona iznosi za sumporov dioksid 0,1 ppm (62), dok je kod novih tipova aparata 0,01 ppm. Interferiraju sumporovodik, ozon, merkaptani i drugi sumporni spojevi. Zbog uklanjanja interferirajućih tvari, neki su uređaji opskrbljeni raznim filtrima prije prolaza kroz elektrolitsku ćeliju.

3. Metode gdje se direktno određuje plinoviti sumporov dioksid

3.1. Metoda vodikove plamene emisijske spektrofotometrije (12, 63)

Primjenjuje se za kontinuirana automatska određivanja sumporova dioksida. Princip metode osniva se na nastajanju obojenog plamena za vrijeme izgaranja zraka koji sadržava sumporove spojeve u koncentracijskom području od 0,1 do 3 ppm SO₂. Izgaranje se provodi u struji vodika. Svjetlo plamena usmjerava se kroz filter od 402 nm u fotomultiplikator. Inducirana fotostruja se uspoređuje svake dvije minute s fotostrujom koju proizvodi uzorak zraka koji ne sadržava sumporov spoj. Interferiraju i ostali sumporni spojevi, jer, u stvari, tom se metodom određuje ukupni sumpor, a ne samo sumporov dioksid. Interferirajuće tvari mogu se ukloniti srebrnim filtrom, odnosno uz kombiniranje s kromatografijom može se dobiti svaki vrh posebno.

3.2. Plinska kromatografska metoda

Princip plinske kromatografije (12) jest slijedeći: uzorak se uvodi ili u obliku smjese plina ili pare u struju nosećeg plina, zatim prolazi kroz prikladne kolone za odjeljivanje bilo preko krutih adsorbensa ili preko nhlapljivih tekućina. Kod ovog procesa svaka se pojedina komponenta iz uzorka pomiče kroz kolonu brzinom koja odgovara njezinu koeficijentu razdjeljenja između fiksne i mobilne faze (plinske). Pomoću prikladnih detektora ova tehnika omogućava veliku selektivnost. *Hodges i Matson* (64) ispitivali su razne krute adsorbense za kromatografsko odjeljivanje i dobili najbolje rezultate sa silikagelom granulacije 80—100 oćica.

Stevens i suradnici (65) koriste se za analizu sumporovodika, sumporova dioksida i merkaptana u koncentracijama od ppb teflonskom kolonom (ispunjenom teflonskim granulama presvućenim smjesom polifenil etera i ortofosforne kiseline) i plamenim fotometrijskim detektorom. Za pripremu standardnih plinskih smjesa koriste se postupkom difuzije kroz teflonsku cijev pri određenoj temperaturi (66).

Bruner i suradnici (67) koriste se za određivanje sumporova dioksida, sumporovodika i merkaptana teflonskom kolonom ispunjenom graphonom. Graphon je grafitni crni ugljik, površine od oko 90 m²/g prethodno tretiran vodikom kod 1000°C (68). Osjetljivost metode je oko 10 ppb.

Loveloch i suradnici (69) predlažu za analizu plinova u tragovima kada se traži posebno visoka osjetljivost primjenu plinskog kromatografa s toplinskim detektorom vodljivosti i paladijevim transmodulatorom.

Zbog svoje velike osjetljivosti metoda određivanja sumporova dioksida plinskom kromatografijom ima veliku prednost pred ostalim metodama, samo što je zbog skupe aparature neprikladna za širu mjernu mrežu na terenu.

4. Ostale metode

4.1. Metoda silikagela (*Stratmanova* metoda) (2, 70, 71)

Metoda se osniva na adsorpciji sumporova dioksida na silikagelu i zatim se provodi redukcija s vodikom u sumporovodik uz katalizator platinu kod 700^o—900^oC. Nastali sumporovodik uvodi se u ispiralicu koja sadržava 2% -tni amonijev molibdat u 0,4 N sumpornoj kiselini. Nastaje plavo-ljubičasti molibdenov kompleks koji se određuje kolorimetrijski.

Osjetljivost je 0,01 ppm u 40 l uzorka zraka, kada se dobiveni sumporovodik pomoću katalitičke desorpcije apsorbira u 10 ml amonijeva molibdata. To je standardna metoda u Zapadnoj Njemačkoj (70). Potrebno je obratiti veliku pažnju na kvalitetu upotrijebljenog silikagela. Interferencija je vodena para. Jako vlažan zrak treba prije adsorpcije sumporova dioksida provoditi kroz kolonu za sušenje koja sadržava fosforni pentoksid, ali uklanjanje vlage može dovesti do gubitaka sumporova dioksida iz uzorka.

Patterson i *Mellon* (72) određuju sumporov dioksid pomoću adsorpcije na specijalno tretiranim gelima. Silikagel kada se tretira s anionima kao što su permanganat, bromat, dikromat, iodat, molibdat i vanadat, mijenja boju u prisutnosti sumporova dioksida. Najosjetljiviji je za tu svrhu onaj tretiran pomoću amonijeva vanadata. Osjetljivost je 10 ppm. Boja koja nastaje može se interpretirati mjerenjem debljine sloja, uspoređujući sa standardnim mrljama i određivanjem volumena zraka potrebnog da proizvede željenu boju. Svakako da na ovaj način metoda služi samo za detekciju sumporova dioksida.

4.2. Metoda feri-fenantrolina (73)

Otopina feri iona i 1,10-fenantrolina služi kao apsorpcijska otopina. Princip metode sastoji se u redukciji feri-iona pomoću sumporeva dioksida u fero-ion, koji reagira sa 1,10-fenantrolinom i formira tris (1,10-fenantrolin) željezni (II) kompleks. Kompleks je stabilan nekoliko dana, određuje se spektrofotometrijski kod 510 nm. Interferencija je sumporovodik. Osjetljivost je metode 0,05 ppm. Nedostatak je metode velika ovisnost o temperaturi.

Attari i suradnici (74) modificirali su ovu metodu dodatkom acetat iona u spomenutu reakciju, međutim reakcija je još uvijek ovisna o temperaturi. *Stephens* (75) umjesto 1,10-fenantrolina upotrebljava željezo (III), 2, 4, 6-tri (2-pyridil)-1, 3, 5-triazin i propilen karbonat. Nastaje kompleks ion bis (2,4,6-tri (2-pyridil)-1,3,5-triazin)-željezo (II), koji se određuje spektrofotometrijski kod 593 nm. Reakcija je manje osjetljiva na temperaturu, samo je nedostatak da se uzorci moraju analizirati u roku od 24 sata.

Na osnovi opisane metode (76) za određivanje mikrokoličine željeza (II), *Attari* i suradnici (77) predložili su za određivanje sumporova dioksida metodu gdje se umjesto 1,10-fenantrolina rabi ferozin (3-(2-piridil) 5,6-bis(4-fenil sulfonska kiselina)-1,2,4-triazin dinatrijeva sol).

4.3. Polarografska metoda

U početku primjene polarografske metode za određivanje sumporova dioksida upotrebljavala se kao apsorpcijska otopina 2%-tni glicerol u 0,05 M otopini natrijeve lužine (78, 12, 2). Neposredno prije analize dodavan je acetatni pufer (pH=4) i vršilo se prostrujavanje dušikom. Zatim se prekinulo prostrujavanje dušika i pristupilo se snimanju polarograma.

Princip metode sastojao se u redukciji sumporova dioksida u sulfoksilnu kiselinu na kapajućoj živinoj elektrodi (32) kod poluvalnog potencijala -0,50 V. Struja koja nastaje između dviju elektroda proporcionalna je koncentraciji jedne od prisutnih komponenata u otopini kroz koju je protekla struja. Manje je osjetljiva od kolorimetrijskih metoda, ali pokriva veće koncentracijsko područje.

Sawyer i suradnici (79) povoljno ocjenjuju primjenu plastične membrane kao difuzijske barijere za radnu elektrodu. *Parry* i *Osteryong* (80, 81) ističu analitičke prednosti primjene impulsne polarografije, jer se pomoću nje mnogo povećava osjetljivost određivanja. *Garber* i *Wilson* (82) opisuju određivanje atmosferskog sumporova dioksida primjenom impulsne polarografske metode. Apsorpcijska otopina je 0,1 M otopina litijeva klorida u specijalno čistom dimetilsulfoksidu. Uzorci se uzimaju 10 minuta pri točno poznatoj brzini prosisavanja od oko 250 cm³/min. Autori ističu da je otopina dimetil sulfoksida vrlo djelotvorna apsorpcijska otopina za sumporov dioksid. Vrh se dobiva između -0,7 V i -0,8 V, a referentna elektroda je srebro-srebrni klorid elektroda. Osjetljivost je reakcije 0,1 ppm. Zbog specijalne skupe aparature nije prikladna za šira terenska ispitivanja.

Prikazano je dvadeset metoda za određivanje sumporova dioksida. Ipak najčešće se primjenjuju: acidimetrijska, sulfatna (thorin) i metoda pararozanilin hidroklorida. Acidimetrijska metoda uzeta je kao britanski standard za određivanje sumporova dioksida u atmosferi naselja, pa se zbog toga više primjenjuje u Evropi i ona je za terenska mjerenja vrlo prikladna.

Sulfatna (torin) metoda upotrebljava se u svim skandinavskim zemljama kao standardna metoda. Ovo je specifična metoda određivanja sumporova dioksida, ali za širu terensku mrežu ipak je prilično skupa.

Metoda pararozanilin hidroklorida je vrlo prikladna za laboratorijske eksperimente, ali ne zadovoljava za određivanje 24-satnih koncentracija sumporova dioksida u atmosferi. Mnogo se primjenjuje u Americi, ali najčešće kod automatskih instrumenata s registracijom.

Kromatografska metoda, kulometrijska metoda i metoda plamene fotometrije vrlo su osjetljive, ali zbog skupe aparature nisu prikladne za šira terenska ispitivanja.

Literatura

1. Hochheiser, S., Santner, J., Ludmann, W. F.: The Effect of Analytical Method on Indicated Atmospheric SO₂ Concentration, *J. Air Poll. Contr. Assoc.*, 16 (1966) 266.
2. Stern, C. A.: *Air Pollution*, II. Ed., Academic Press, New York, 1968.
3. Hickey, H. R., Hendrickson, E. R.: A Design Basis for Lead Dioxide Cylinders, *J. Air Poll. Contr. Assoc.*, 15 (1965) 409.
4. Kanno, S.: The Colorimetric Determination of Sulfur Oxides in Atmosphere, *Int. J. Air Poll.*, 1 (1959) 231.
5. Bowden, S. R.: Improved Lead Dioxide Method of Assessing Sulphurous Pollution on the Atmosphere, *Int. J. Air Wat. Poll.*, 8 (1964) 101.
6. Vijan, P. N.: Rapid Combustion Methods for Determination of Sulfur in Lead Dioxide Candles Exposed to Atmospheric Pollution, *Environ. Sci. Techn.*, 3 (1969) 931.
7. Huey, N. A.: The Lead Dioxide Estimation of Sulfur Dioxide Pollution, *J. Air Poll. Contr. Assoc.*, 18 (1968) 610.
8. Boulerice, M., Brabant, W.: New PbO₂ Support for the Measurement of Sulfation, *J. Air Poll. Contr. Assoc.*, 6 (1969) 432.
9. Rayner, A. C.: A Rapid Titrimetric Method for Sulfate in Lead Dioxide Exposed to Atmospheric Sulfur Pollution, *J. Air Poll. Contr. Assoc.*, 16 (1966) 418.
10. Katz, M.: *Measurement of Air Pollutants*, WHO, Geneva, 1969.
11. Bertolacini, R. J., Barney, J. E.: Colorimetric Determination of Sulfate with Barium Chloranilate, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 281.
12. Leithe, W.: *The Analysis of Air Pollutants*, Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, Ann Arbor-London, 1970.
13. U. S. Department of Health, Education and Welfare: *Air Quality Criteria for Sulfur Oxides*, Public Health Service, Publication No. AP-50, 1969.
14. Phair, J. J., Stephard, R. J., Carey, G. C. R., Thomson, M. L.: The Estimation of Gaseous Acid in Domestic Premises, *J. Brit. Ind. Med.*, 15 (1958) 283.
15. Giever, P. M.: Problems Encountered in Field Use of Thomas Autometer, *Arch. Ind. Hyg. Occ. Med.*, 6 (1952) 445.
16. Gentilizza, M.: Simultano određivanje niskih koncentracija sumporova dioksida i dušikova dioksida u atmosferi, disertacija, Medicinski fakultet, Zagreb, 1972.
17. Fugaš, M., Gentilizza, M., Wilder, B., Valić, F.: On the Measurement of Atmospheric Sulfur Dioxide, *Proceedings of the Second International Clean Air Congress*, Washington, (1971) 7F page 383.
18. Terabe, M., Oomichi, S., Benson, F. B., Newil, V. A., Thompson, J. E.: Relationships Between Sulfur Dioxide Concentration Determined by the West-Gaeke and Electroconductivity Methods, *J. Air Poll. Contr. Assoc.*, 17 (1967) 673.
19. Moore, G. E., Cole, A. F. W., Katz, M.: The Concurrent Determination of Sulfur Dioxide and Nitrogen Dioxide in the Atmosphere, *J. Air Poll. Control Assoc.*, 7 (1954) 8.
20. *Measurements of Air Pollution*, Department of Scientific Industrial Research, H. M. Stationery Office, London, 1957.
21. Jacobs, M. B.: *The Analytical Toxicology of Industrial Inorganic Poisons*, Interscience Publishers, New York, 1967.
22. Gentilizza, M., Fugaš, M., Valić, F.: Evaluation of the Acidimetric Hydrogen Peroxide Method for Measuring Sulphur Dioxide in Air, *Special Environ. Report No 3. Observation and Measurement of Atmospheric Pollution, Proceedings of a Technical Conference on the Observation and Measurement of Atm. Poll.*, Helsinki, 1973, WMO-No. 368, p. 89.
23. *Methods of Measuring Air Pollution*, OECD, Paris, 1964.
24. Potter, E. C.: *Elektrokemija*, Skolska knjiga, Zagreb, 1968.

25. Fritz, J. S., Freeland, M. Q.: Direct Titrimetric Determination of Sulfate, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 1593.
26. Fritz, J. S., Yamamura, S. S.: Rapid Microtitration of Sulfate, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 1461.
27. Menis, O., Manning, D. L., Ball, R. G.: Automatic Spectrophotometric Titration of Fluoride, Sulfate, Uranium and Thorium, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1772.
28. Malmstadt, H. V., Gohrbandt, E. C.: Automatic Spectrophotometric Titrations Determination of Milligram Quantities of Thorium, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 442.
29. Persson, G. A.: Automatic Colorimetric Determination of Low Concentrations of Sulphate for Measuring Sulphur Dioxide in Ambient Air, *Air Wat. Pollut. Int. J.*, 10 (1966) 845.
30. Hochheiser, S.: Methods of Measuring and Monitoring Atmospheric Sulfur Dioxide, Public Health Service, Publication No 999-AP-6, 1964.
31. Alekseeva, M. V., Andronov, B. E., Gurvic, S. S., Zilkova, A. S.: Opređenienie vrednih vešestv v vozduhe proizvodstvenih pomeščenii, Moskva, 1954.
32. Koltzoff, M. I., Miller, C. S.: The Reduction of Sulfurous Acid (Sulfur Dioxide) at the Dropping Mercury Electrode, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2818.
33. Cotton F. A., Wilkinson G.: *Advanced Inorganic Chemistry*, 3. izd., Interscience, New York, 1972, str. 448.
34. Atkin, S.: Determination of Sulfur Dioxide in Presence of Sulfur Trioxide, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 947.
35. Urone, P. F., Boggs, W.: Acid Bleached Fuchsin in Determination of SO₂ in the Atmosphere, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 1517.
36. Lombardo, J. B.: Analysis of Sulfuric Acid Contact Plant Exit Gas, *Anal. Chem.*, 25 (1953) 154.
37. Gentilizza, M., Fugaš, M., Valić, F.: Vrijednost sredstava za stabilizaciju pri određivanju atmosferskog sumporova dioksida, *Arh. hig. rada*, 25 (1974) 27.
38. Jungreis, E., Anavi, Z.: Determination of Sulphite Ion (or Sulphur Dioxide) by Atomic Absorption Spectroscopy, *Anal. Chim. Acta*, 45 (1969) 190.
39. Axelrod, H. D., Bonelli, J. E., Lodge, J. P.: Fluorimetric Determination of Sulfur Dioxide as Sulfite, *Anal. Chem.*, 42 (1970) 512.
40. Axelrod, H. D., Bonelli, J. E., Lodge, J. P.: Correction-Fluorimetric Determination of Sulfur Dioxide as Sulfite, *Anal. Chem.*, 42 (1970) 743.
41. West, P. V., Gaeke, G. C.: Fixation of Sulfur Dioxide as Disulfidomercurate (II) and Subsequent Colorimetric Estimation, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 1816.
42. Nauman, R. V., West, P. V., Tron, F., Gaeke, G. C.: A Spectrophotometric Study of the Schiff Reaction as Applied to the Quantitative Determination of Sulfur Dioxide, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1307.
43. Pate, J. B., Lodge, J. P., Wartburg, A. F.: Effect of Pararosaniline in the Trace Determination of Sulfur Dioxide, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1660.
44. Huit, H. A., Lodge, J.: Equilibrium Effects in Determination of Sulfur Dioxide with Pararosaniline and Formaldehyde, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1305.
45. West, P. W., Ordoveza, F.: Elimination of Nitrogen Dioxide Interference in the Determination of Sulfur Dioxide, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1324.
46. Pate, J. B., Ammons, B. E., Swanson, G. A., Lodge, J. P.: Nitrite Interference in Spectrophotometric Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 942.
47. Mueller, P. K., Terraglio, F. P., Tokiwa, Y.: Chemical Interferences in Continuous Air Analysis, Seventh Conference on Methods in Air Pollution Studies, Los Angeles, California, 1965.
48. Fugaš, M., Gentilizza, M.: Effect of NO₂ on SO₂ Determination Using Pararosaniline, Proceedings of International Congress on Occupational Health, Wien, 1966, A III, page 62.

49. Zurlo, N., Griffini, A. M.: Measurement of the SO₂ Content of the Air in the Presence of Oxides of Nitrogen and Heavy Metals, *Med. Lavoro*, 53 (1962) 330.
50. Trieff, N. M., Wohlers, H. C., Malley, J. A., Newstein, H.: Appraisal and Modification of West-Gaeke Method for Sulfur Dioxide Determination, *J. Air Poll. Contr. Assoc.*, 18 (1968) 329.
51. Holeton, R. E., Linch, A. L.: Determination of Traces of Sulfur in Organic Compounds, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 819.
52. Bender, D. F., Jacobs, M. B.: Stabilization of Sulphide in Aqueous Solution, *Analyst*, 87 (1962) 759.
53. Bergshoeff, G., Brassler, L. J.: Measurement of Air Pollution, Research Institute for Public Health Engineering T. N. O. of the National Health Research Council T. N. O.
54. Scaringelli, F. P., Elfers, L., Norris, D., Hochheister, S.: Enhanced Stability of Sulfur Dioxide in Solution, *Anal. Chem.*, 42 (1970) 1818.
55. Scaringelli, F. P., Saltzman, B. E., Frey, S. A.: Spectrophotometric Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 1709.
56. King, H. G. C., Pruden, G.: The Determination of Sulphur Dioxide with Rosaniline Dyes, *Analyst*, 94 (1969) 43.
57. Bethge, O., Carlson, M.: p-nitroniline as a Colorimetric Reagent for Sulphur Dioxide, *Talanta*, 16 (1969) 144.
58. Scaringelli, F. P., Saltzman, B. E., Frey, S. A.: The Effects of Various Parameters on the Spectrophotometric Division of Water, Air, and Waste Chemistry, 150th Meeting, A. C. S., Atlantic City, N. Y., 1965.
59. Welch, A. F., Terry, J. P.: Developments in the Measurement of Atmospheric Sulfur Dioxide, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 21 (1960) 316.
60. Tabor, E. C., Golden, C. C.: Results of Five Years Operation of the National Gas Sampling Network, *J. Air Poll. Control Assoc.*, 15 (1965) 7.
61. Guilbault, G. G., Roman, A. L.: Use of Sodium Tetrachloromercurate as a Substrate for the Determination of SO₂ on the Piezocrystal Detector, *Environm. Letters*, 2 (1971) 35.
62. Giever, P. M., Cook, W. A.: Automatic Recording Instruments as Applied to Air Analysis, *A. M. A. Arch. Ind. Health*, 21 (1960) 233.
63. Crider, W. L.: Hydrogen Flame Emission Spectrophotometry in Monitoring Air for Sulfur Dioxide and Sulfuric Acid Aerosol, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 1770.
64. Hodges, C. T., Matson, R. F.: Gas Chromatographic Separation of Carbon Dioxide, Carbon Oxysulfide, Hydrogen Sulfide, Carbon Disulfide and Sulfur Dioxide, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 1065.
65. Stevens, R. K., Mulik, J. D., O'Keefe, A. E., Krost, K. J.: Gas Chromatography of Reactive Sulfur Gases in Air at the Parts - per - Billion Level, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 827.
66. O'Keefe, A. E., Ortman, G. C.: Primary Standards for Trace Gas Analysis, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 760.
67. Bruner, F., Liberti, A., Possanzini, M., Allegrini, I.: Improved Gas Chromatographic Method for the Determination of Sulfur Compounds at the PPB Level in Air, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 2070.
68. Corcia, A., Bruner, F.: Gas-Solid Chromatography of Hydrogen Bonding Compounds, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 1634.
69. Lovelock, J. E., Simmonds, P. G., Shoemaker, G. R.: Rare Gases of the Atmosphere, Gas Chromatography Using a Thermal Conductivity Detector and a Palladium Transmodulator, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 1958.
70. Brassler, L. J., Joasting, P. E., Zullen, D.: Sulphur Dioxide to what Level is it Acceptable?, Report G 300 July 1967.
71. Stratmann, H.: Eine mikroanalytische Methode zur Bestimmung von Schwefeldioxid in der Atmosphäre, *Mikrochimica Acta*, 6 (1954) 668.
72. Patterson, G. D., Mellon, M.: Determination of Sulfur Dioxide by Color-Changing Gels, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 1586.

73. *Stephens, B. G., Londstrom, F.*: Spectrophotometric Determination of Sulfur Dioxide Suitable for Atmospheric Analysis, *Anal. Chem.*, *36* (1964) 1308.
74. *Attari, A., Igielski, T. P., Jaselskis, B.*: Spectrophotometric Determination of Sulfur Dioxide, *Anal. Chem.*, *42* (1970) 1282.
75. *Stephens, B. G., Suddeth, H. A.*: Spectrophotometric Determination of Sulphur Dioxide by Reduction of Iron (III) and Simultaneous Chelation of the Iron (II) with 2,4,6-tri (2-pyridyl) 1,3,5-triazine, *Analyst*, *95* (1970) 70.
76. *Stookey, L. L.*: Ferrozine - A New Spectrophotometric Reagent for Iron, *Anal. Chem.*, *42* (1970) 779.
77. *Attari, A. Jaselskis, B.*: Spectrophotometric Determination of Sulfur Dioxide by Reduction of Iron (III) in the Presence of Ferrozine, *Anal. Chem.*, *44* (1972) 1515.
78. *Paulus, H. J., Floyd, E. P., Byers, D. H.*: Determination of Sulfur Dioxide in Atmospheric Samples Comparison of a Colorimetric and a Polarographic Method, *Am. Ind. Hyg. Assn. Quart.*, *15* (1954) 277.
79. *Sawyer, D. T., George, R. S., Rhodes, R. C.*: Polarography of Gases. Quantitative Studies of Oxygen and Sulfur Dioxide, *Anal. Chem.*, *31* (1959) 2.
80. *Parry E. P., Osteryong, R. A.*: A Preliminary Evaluation of a New Electronic Polarographic Instrument, *Anal. Chem.*, *36* (1964) 1366.
81. *Parry, E. P. Osteryong, R. A.*: Evaluation of Analytical Pulse Polarography, *Anal. Chem.*, *37* (1965) 1634.
82. *Garber, R. W., Wilson, C. E.*: Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide by Differential Pulse Polarography, *Anal. Chem.*, *44* (1972) 1357.

Summary

REVIEW OF THE METHODS FOR THE DETERMINATION OF SULPHUR DIOXIDE IN ATMOSPHERE

The methods for the determination of sulphur dioxide in atmosphere are reviewed. Those which are often used are described in detail. Well-known methods are discussed with regard to their applicability for field or laboratory analyses.

*Institute for Medical Research
and Occupational Health,
Yugoslav Academy of Arts and
Sciences, Zagreb*

*Received for publication
June 27, 1974*