

## T800V 04 STANOVENÍ EMISÍ OXIDU SIŘIČITÉHO FUCHSINFORMALDEHYDOVOU METODOU

### Úvod

Oxid siřičitý patří mezi hlavní znečišťující součásti ovzduší. Převážná většina přechází do ovzduší ze spalovacích procesů. Při spalování tuhých paliv asi 95 % přítomné síry přechází na SO<sub>2</sub> u kapalných paliv je to prakticky 100 %

Oxid siřičitý může způsobovat širokou škálu negativních dopadů jak na životní prostředí, tak na zdraví člověka. Při běžných koncentracích kolem 0,1 mg.m<sup>-3</sup> oxid siřičitý dráždí oči a horní cesty dýchací, při koncentraci 0,25 mg.m<sup>-3</sup> dochází ke zvýšení respirační nemocnosti u citlivých dospělých i dětí. Opakovaná expozice způsobuje ztrátu čichu, bolesti hlavy, nevolnost a závratě.

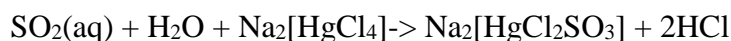
V České republice platí pro koncentrace oxidu siřičitého limity v ovzduší pracovišť dle Nařízení vlády č. 361/2007 Sb. kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci. PEL 1,5 mg.m<sup>-3</sup>, NPK–P 5 mg.m<sup>-3</sup>;

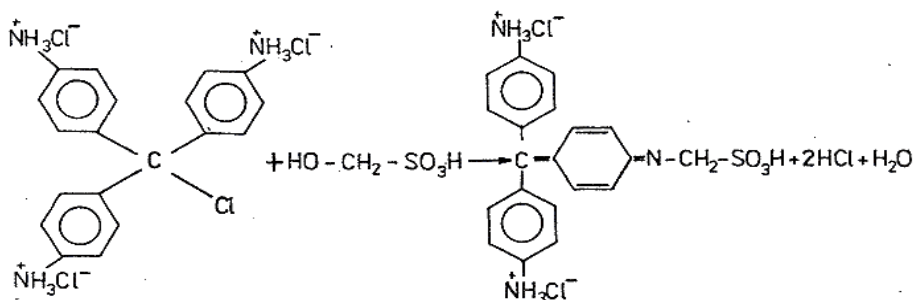
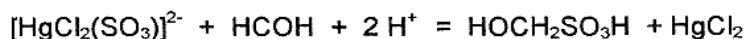
Přípustný expoziční limit (PEL) chemické látky nebo prachu je celosměnový časově vážený průměr koncentrací plynů, par nebo aerosolů v pracovním ovzduší, jimž může být podle současného stavu znalostí vystaven zaměstnanec v osmihodinové nebo kratší směně týdenní pracovní doby, aniž by u něho došlo i při celoživotní pracovní expozici k poškození zdraví, k ohrožení jeho pracovní schopnosti a výkonnosti. Přípustný expoziční limit je stanoven pro práci, při které průměrná plicní ventilace zaměstnance nepřekračuje 20 litrů za minutu za osmihodinovou směnu.

Nejvyšší přípustná koncentrace (NPK–P) je taková koncentrace chemické látky, které nesmí být zaměstnanec v žádném úseku směny vystaven.

Imisní limity pro ochranu zdraví podle zákona č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší  
doba průměrování 1 hodina IH<sub>h</sub> 350 μg.m<sup>-3</sup>, doba průměrování 24 hodin IH<sub>d</sub> =125 μg.m<sup>-3</sup>

Ke stanovení obsahu oxidu siřičitého v plynných směsích lze použít řady automatizovaných a manuálních metod založených na různých principech. Většina manuálních metod stanovení obsahu SO<sub>2</sub> v plynných směsích je založena na jeho redukčních vlastnostech a dále na jeho schopnosti vytvářet s vhodnými ligandy barevné komplexní sloučeniny. Všechny tyto metody jsou založeny na absorpci plynného oxidu siřičitého ve vhodných absorpčních roztocích, případně oxidaci a následné analýze síranů nebo jejich komplexů různými metodami. Jedna z metod používaných pro odběr vzorku SO<sub>2</sub> je založena na absorpci ve vodném roztoku tetrachlorortuťnatanu sodného (Na<sub>2</sub>[HgCl<sub>4</sub>]). Touto reakcí vzniká dichlorsulfitorťnatanový komplex, který je velmi stálý a nepodléhá oxidaci nejen vzdušným kyslíkem, ale i silnými oxidačními činidly jako je ozon, oxidy dusíku apod. Po dokončení absorpce SO<sub>2</sub> se k roztoku přidává kyselina amidosírová (NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H), kterou se z absorpčního roztoku odstraní dusitanové ionty vznikající reakcí oxidů dusíku v plynném vzorku s absorpčním roztokem. Exponovaný absorpční roztok reaguje s fuchsinem za přítomnosti formaldehydu za vzniku intenzivního červenofialového zbarvení, jehož intenzita je úměrná množství SO<sub>2</sub>. Absorbance reakčního roztoku se měří při vlnové délce 585 nm. Tímto způsobem lze dosáhnout meze stanovitelnosti 50 ng ± 20 ng v 1 ml absorpčního roztoku, což při celkovém objemu 720 litrů plynu vzorkovaného průtokem 30 l/h odpovídá 5.10<sup>-5</sup> mg SO<sub>2</sub> v 1 m<sup>3</sup>





### Princip stanovení:

Oxid siřičitý se zachycuje v roztoku chlorortuřnatanu sodného přidávkem chelatonu (k zamezení katalytické oxidace). Vzniklá sloučenina dává v kyselém prostředí s fuchsinem a formaldehydem červenofialové zabarvení, jehož intenzita je úměrná množství oxidu siřičitého

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

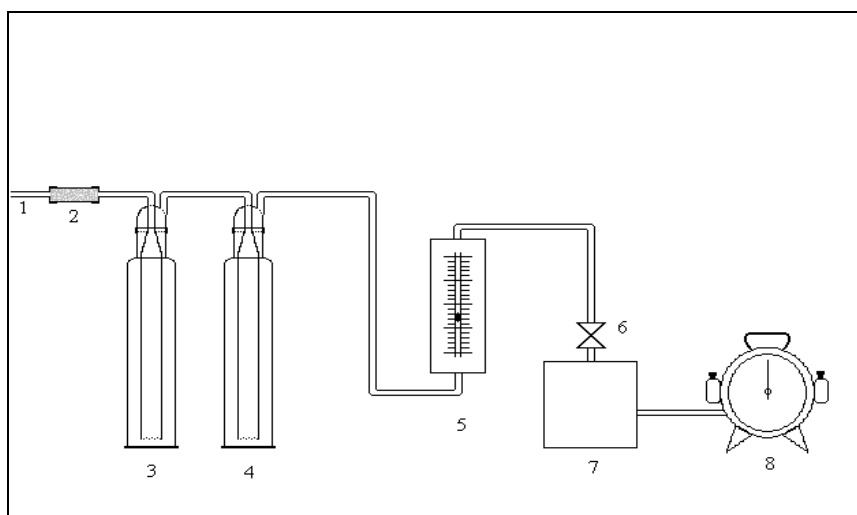
### Pomůcky:

- odběrová aparatura: odběrová sonda (skleněná nálevka), fritové absorbéry 3ks, čerpadlo, průtokoměr, plynoměr, ventil nebo tlačky, hadice
- teploměr
- tlakoměr
- analytické váhy
- odměrné baňky 1000 ml 1 ks
- odměrné baňky 100 ml 3 ks
- odměrné baňky 25 ml 10 ks
- zkumavky
- stojan na zkumavky
- kyvety 1 cm, 2cm
- Pipeta dělená 1, 5, 10 ml, 2 ml – 2 ks
- Pipeta nedělená 5, 10, 15 ml
- Odměrný válec 10 ml
- Mikropipeta 1, 5 ml, špičky
- Spektrofotometr Spekol

### Chemikálie:

1. *Absorpční roztok:* 0,1 M chlorortuřnatanu sodného s 0,01 % roztokem chelatonu: 27,2 g  $\text{HgCl}_2$ , p.a., 11,7 g  $\text{NaCl}$  p.a., a 0,1 g chelatonu III (dvojsodné soli kys. ethylendiaminotetraoctové p.a. se rozpustí v 1 litru destilované vody. Roztok je jedovatý, musí se pracovat opatrně.

2. *Roztok fuchsinu:* Naváží se 0,1625 g bazického fuchsinu p.a. do 100 ml kádinky, rozetře se skleněnou tyčinkou s 5,5 ml ethanolu, zředí se v 25 ml destilované vody, pomalu se přidá 15 ml koncentrované  $H_2SO_4$  a po vychlazení se doplní vodu do 250 ml.
3. *Roztok formaldehydu:* 5,4 ml 37 % formaldehydu se doplní vodou do 100 ml
4. *Fuchsinformaldehydové činidlo:* 10 ml čerstvě přefiltrovaného roztoku fuchsinu (2) se smíchá s 1 ml roztoku formaldehydu (3) a dokonale se promíchá. Činidlo se připravuje vždy čerstvě!
5. *Základní roztok siřičitanu:* 0,1968 g bezvodého  $Na_2SO_3$  p.a. nebo 0,1735 g pyrosiřičitanu draselného  $K_2S_2O_5$  se rozpustí v 1000 ml absorpčního roztoku (1). 1 ml obsahuje 100  $\mu g$   $SO_2$ .
6. *Standardní roztok siřičitanu:* 5 ml základního roztoku (5) se zředí do 100 ml absorpčním roztokem (1) 1 ml obsahuje 5  $\mu g$   $SO_2$ .



Obr. 1 Odběrová aparatura pro odběr plyných emisí

- 1 sonda, 2 prachový filtr, 3,4 fritové absorbéry, 5 rotametr, 6 regulátor průtoku (ventil nebo tlačka), 7 čerpadlo, 8 plynoměr

### Postup:

#### Odběr vzorků vzduchu:

1. Podle obrázku č.1 sestavte odběrovou aparaturu
2. Fritové absorbéry naplňte 10 ml destilované vody
3. Nastavte pomocí tlačky, popř. ventilu průtok na  $400-600 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
4. Zaměňte absorbéry s destilovanou vodou za absorbéry naplněné 10 ml absorpčního roztoku chlorortuťnatanu sodného (1), Hladinu absorpčního roztoku v absorbéru si označte ryskou.
5. Při odběru vzorků ovzduší pracovního prostředí v laboratoři, nasypete na Petriho misku cca 50-100 g siřičitanu sodného a odběrovou sondu (skleněná nálevka) umístěte cca 15 cm nad jeho povrchem.

- Odeberte cca 50 - 100 l vzduchu (dle zadání vedoucí laboratorního cvičení).
- Při odběru vzorků ovzduší ve volném ovzduší použijte jako sondu skleněnou trubici, kterou umístíte v otevřeném okně laboratoře. V tomto případě jen nutno odebrat více jak 720 litrů vzduchu průtokem cca 30 l.h<sup>-1</sup>.
- Po ukončení odběru vzorku ovzduší se absorpční roztoky ve fritových absorbérech doplní na původní objem (10 ml) po označenou rysku.
- Odpipetuje se 1,5 ml roztoku do zkumavky, přidá 1ml fuchsinformaldehydového činidla, důkladně se protřepe. Intenzita zabarvení se měří po 20 minutách na spektrofotometru při vlnové délce 585 nm v kyvetě 2 cm (popř. 1cm, pro vyšší koncentrace) proti slepému pokusu (1,5 ml absorpčního roztoku + 1 ml činidla).
- Z kalibrační křivky se zjistí obsah oxidu siřičitého v 1 ml vzorku a přepočítá se na celkové množství odebraného vzduchu.

### Kalibrační křivka:

- Do 25 ml odměrných baněk se odpipetuje 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15 ml standardního roztoku siřičitanu (6) a doplní absorpčním roztokem (1) po značku, tj. 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 μg SO<sub>2</sub> v ml<sup>-1</sup>.
- Z takto připravených kalibračních roztoků se odpipetuje 1,5 ml, přidá se 1ml fuchsinformaldehydového činidla, důkladně se protřepe. Intenzita zabarvení se měří po 20 minutách na spektrofotometru při vlnové délce 585 nm v kyvetě 2 cm (popř. 1cm, pro vyšší koncentrace) proti slepému pokusu

### Výpočet:

$$c_x = \frac{(c_1 \cdot a_1) + (c_2 \cdot a_2)}{V_N}$$

kde

c <sub>x</sub>	- koncentrace SO <sub>2</sub> v analyzovaném vzduchu	[ μg.m <sup>-3</sup> ]
c <sub>1</sub> ,c <sub>2</sub>	- koncentrace SO <sub>2</sub> v 1. a 2. absorbéru	[ μg.ml <sup>-1</sup> ]
a <sub>1</sub> ,a <sub>2</sub>	- objem absorpčního roztoku v 1. a 2. absorbéru	[ ml ]
V <sub>N</sub>	- objem odebraného vzduchu při teplotě 0 °C a tlaku 101 325 Pa	[ m <sup>3</sup> ]

Přepočet odebraného vzduchu na normální podmínky

$$V_N = V \cdot \frac{273,15 \cdot p}{(273,15 + t) \cdot p_N}$$

kde

V <sub>N</sub>	- objem odebraného vzduchu při teplotě 0 °C a tlaku 101 325 Pa	[ l ]
V	- objem odebraného vzduchu za daných podmínek	[ l ]
p	- tlak vzduchu při odběru	[ Pa ]
p <sub>N</sub>	- normální atmosférický tlak 101 325 Pa	[ Pa ]
t	- teplota vzduchu v době odběru	[ °C ]

### Zadání:

1. Dle návodu naměřte a sestrojte kalibrační křivku pro stanovení oxidu siřičitého
2. Proveďte odběr vzorků vzduchu pro stanovení koncentrace oxidu siřičitého dle instrukce vyučujícího (imise nebo emise)
3. Z naměřených hodnot vypočtete koncentraci SO<sub>2</sub> v ovzduší
4. V případě měření oxidu siřičitého při práci s chemikáliemi v laboratoři, porovnejte vámi nalezené hodnoty s platnými limity PEL a N-NPK v ovzduší pracovišť.
5. V případě, že budete odebírat vzorek venkovního ovzduší (měření imisí), porovnejte vámi stanovenou hodnotu s hodnotami uvedenými v ISKO (Informační systém kvality ovzduší), které najdete na [http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/index/actual\\_hour\\_data\\_CZ.html](http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/index/actual_hour_data_CZ.html) popř. na stanici měření imisí umístěné na bývalé bráně areálu Svit.

### Použité zdroje:

1. M. Popl, J. Frährnich: Analytická chemie životního prostředí, VŠCHT Praha 1999
2. Analytika ovzduší: Návod k laboratorním cvičením. VŠCHT Praha 1992

### Poznámky:

1) Připravený roztok fuchsinu je třeba vyčistit! Správně připravený roztok je oranžově žlutý až žlutý, jeho absorbance proti destilované vodě v 1 cm kyvetě při 425 nm má být 0,3-05 (lépe 0,3) a v rozmezí 600-750 nm menší než 0,05.

Postup čištění: 250 ml roztoku se protřepe s 2x 20 ml benzenu 1/2 hod na třepačce, v dělicí nálevce se oddělí vodná a benzenová frakce, poté se přidá 1 g aktivního uhlí (např. Chezacarb SH, promyté, vysušené, zrnitost < 0,8), třepe se 1 hod na třepačce a zfiltruje přes filtrační papír ze skleněných mikrovláken Z8 (Papírna Perštejn). Postupně se přidá 5 g aktivního uhlí (poslední vzorek fuchsinu: změřená absorbance při 425 nm 0,253, při 600 nm 0,013).

2) Jsou-li v ovzduší přítomny oxidy dusíku, použije se absorpční roztok (1) obsahující ještě 0,06 % kyseliny amidosulfonové nebo 0,08 % amidosulfonanu draselného.