

Oxidy síry

Stanovení oxidů síry (SO_x/SO₂)

Oxidy síry jsou v odpadních plynech přítomny v převážné míře ve formě oxidu siřičitého (SO₂), kterou vzácně doprovází částice oxidu sírového (SO₃) a kapičky kyseliny sírové (H₂SO₄). Oxid siřičitý je velmi reaktivní látka, jejíž chemické a molekulové vlastnosti jsou základem široké škály různých analytických reakcí pro manuální stanovení a fyzikálně-chemických jevů pro stanovení instrumentální.

Manuální metody stanovení

Ke stanovení obsahu oxidu siřičitého v plynných směsích lze použít řady manuálních metod založených na různých principech v závislosti na cílech analýzy a obsahu analytu v odpadním plynu. Většina manuálních metod stanovení obsahu SO₂ v plynných směsích je založena na jeho redukčních vlastnostech a dále na schopnosti analytu vytvářet s vhodnými ligandy barevné komplexní sloučeniny.

Všechny tyto metody jsou založeny na absorpci plynného oxidu siřičitého ve vhodných absorpčních roztocích, případné oxidaci a následné analýze síranů nebo jejich komplexů různými metodami.

Jedna z nestarších metod používaných pro odběr vzorku SO₂ je založena na absorpci ve vodném roztoku tetrachlorortuťnatanu sodného (Na₂[HgCl₄]) :



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 SO₂ se k roztoku přidává kyselina amidosírová (NH₂SO₃H), kterou se z absorpčního roztoku odstraní dusitanové ionty vznikající reakcí oxidů dusíku v plynném vzorku s absorpčním roztokem. Exponovaný absorpční roztok je východiskem pro fotometrické stanovení obsahu SO₂, které lze uskutečnit několika způsoby.

Jednou z modifikací této metody je postup založený na reakci absorpčního roztoku s fuchsinem za přítomnosti formaldehydu za vzniku intenzivního červenofialového zbarvení, jehož intenzita je úměrná množství SO₂. Absorbance reakčního roztoku se měří při vlnové délce 570 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 5.10⁻⁵ mg SO₂ v 1 m³.

Výhodou fotometrických metod stanovení oxidu siřičitého v plynech je jejich jednoduchost a nenáročnost experimentálního vybavení. To umožňuje jejich široké rozšíření i zařazení mezi rozhodčí metody. Na druhé straně je to vyváženo nutností uchovávat absorpční roztoky v chladu a temnu a podobně provádět i absorpci analytu, některé roztoky jsou navíc nestálé.

Další široce používanou metodou stanovení oxidu siřičitého je stanovení iontovou chromatografií, které vychází z absorpce oxidu siřičitého ve vodném roztoku H₂O₂ doprovázené oxidací SO₂ na sírany. Celkový obsah síranů, který je tvořen jednak oxidovaným SO₂ a dále sírany, které byly původně přítomny ve vzorkovaném plynném aerosolu, jsou dále stanoveny iontovou chromatografií. Tato metoda je známa již několik desetiletí (Small a kol.

1975). Pro stanovení obsahu síranů se používá metody vysokoúčinné iontové chromatografie (HPIC) s kolonou anionického typu v uhličitanové formě. Stanovení není rušeno žádnými anionty ani kationty. Je-li hodnota hmotnostní koncentrace analytu 1 mg/l, je směrodatná odchylka nižší než $\pm 3 \%$, obvykle však nepřesahuje $\pm 1,5 \%$. Při hmotnostní koncentraci rovné trojnásobku detekčního limitu nepřesahuje nejistota výsledku stanovení vycházející z lineární kalibrační funkce hodnotu $\pm 3 \%$.

Velmi rozšířenou metodou je odměrné stanovení SO_2 . Reakce síranů vznikajících v absorpčním roztoku při stanovení obsahu SO_2 v plynech s barnatými ionty v roztoku $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ je základem odměrného stanovení s vizuální indikací konce titrace pomocí metalochromního indikátoru - thorinu. Absorpční roztok získaný obvyklým způsobem absorpcí síranů a SO_2 ze vzorkovaného plynu v absorpčním roztoku obsahujícím H_2O_2 je rozdělen na řadu alikvotních podílů pro titraci. K určení konce titrace používá fotometru nastaveného na vlnovou délku 500 až 540 nm. Mez detekce při stanovení síranů uvedeným postupem činí 2,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Tato metoda je i součástí evropské normy (ČSN EN 14791), která uvádí dvě manuální metody vzorkování a stanovení SO_2 v odpadních plynech vypouštěných do ovzduší potrubím nebo komíny, a to metodu iontové chromatografie a thorinovou metodu. Uvedený postup je normovanou referenční metodou (NRM) určenou jednak pro jednorázová měření emisí, jednak pro kalibraci nebo ověřování automatizovaných měřících systémů (AMS). Touto normou je zrušena a nahrazena zastaralá mezinárodní norma (ČSN ISO 7934).

Metoda byla posuzována v průběhu terénních zkoušek prováděných ve spalovně odpadů, při spalování odpadů a ve velkých spalovacích zařízeních. Validace byla prováděna pro dobu odběru vzorku 30 minut v rozmezí hmotnostní koncentrace SO_2 0,5 mg/m^3 až 2 000 mg/m^3 pro iontovou chromatografii a 5 mg/m^3 až 2 000 mg/m^3 pro thorinovou metodu.

Obdobou uvedené NRM je mezinárodní norma věnovaná stanovení SO_2 iontovou chromatografií (ISO 11632). Tato metoda je založena na absorpci analytu ve vodném roztoku peroxidu vodíku, vzniklé síranové anionty se stanoví pomocí IC. Metoda je určena pro rozsah 6 mg/m^3 až 333 mg/m^3 SO_2 v odpadním plynu.

Některé z uvedených metod jsou zavedeny i US EPA. Jedná se především o *Method 6 – Determination of sulfur dioxide emissions from stationary sources* (Code of Federal Regulations US EPA 1999), která je určena pro měřicí rozsah větší než 3,4 mg/m^3 a využívá odměrného stanovení síranů $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ s vizuální indikací konce titrace pomocí thorinu.

Pro stanovení oxidu sírového (SO_3) byla zavedena komplikovaná nepřímá metoda (ČSN 834711-6) založená na použití dvou metod. První z nich slouží k měření celkového obsahu H_2SO_4 a SO_3 , při níž se oxid sírový hydratuje vodní parou při teplotě 300°C na kyselinu sírovou, která se oddělí metodou řízené kondenzace a filtrace při teplotě nad rosným bodem v hydratovaném vzorku plynu. Oxid siřičitý se absorbuje v 3 % roztoku peroxidu vodíku v absorpční části vzorkovacího zařízení a síranový anion v roztocích z kondenzační a absorpční části se stanoví titrací roztokem chloristanu barnatého na methylsulfonazo III (ČSN 834711-5). Druhá metoda slouží k měření obsahu H_2SO_4 , která se z proudu vzorkovaného plynu oddělí metodou řízené kondenzace a filtrace při teplotě nad rosným bodem v hydratovaném vzorku plynu. Při vhodné teplotě, udržované pomocí topného pláště, kondenzuje podstatná část kyseliny sírové ve spirále a případné malé množství mlhy kyseliny sírové se zachytí na skleněné fritě. Síranový anion v roztoku z kondenzační části se stanoví titrací roztokem chloristanu barnatého na methylsulfonazo III (ČSN 834711-4). Rozdíl zjištěný analýzou provedenou oběma postupy odpovídá obsahu oxidu sírového, který takto lze stanovit v rozsahu ekvivalentním 3 mg/m^3 až 1 500 mg/m^3 síry při odběru 100 l plynného vzorku (ČSN 834711-6).

Manuálních metod stanovení oxidů síry se však v současné době využívá jen pro kalibraci nebo ověřování automatizovaných měřicích systémů (AMS) s ohledem na vynikající výsledky fluorescenční analýzy SO₂ a dalších principů (FTIR) v *on-line* provedení.

Instrumentální *on-line* metody stanovení

Instrumentální metody *on-line* stanovení oxidů síry (SO₂ a SO₃) jsou založeny na několika principech.

Semikontinuální coulometrické stanovení SO₂ je výhodné v případech, kdy celkový obsah ostatních sirných složek a dalších rušivých látek nepřekročí 5 % celkového obsahu SO₂. Oxid siřičitý a další látky s redukčními účinky přítomné ve vzorkovaném plynu reagují s elektrolyticky generovaným činidlem, kterým je jod nebo brom.



Elektrodový systém detektoru je tvořen dvěma páry elektrod, z nichž jeden je generační a druhý indikační. Generační systém je tvořen generační anodou, na níž z přebytku KI nebo KBr vzniká oxidací činidlo. Mez detekce vyjádřená hmotnostní koncentrací SO₂ je při coulometrickém stanovení rovna 26 µg/m³, což odpovídá objemovému zlomku SO₂ v plynu 1.10⁻⁸.

Další používanou metodou je plamenová emisní spektrometrie, při jejíž aplikaci jsou v plameni spalujícím proudící plynný vzorek stanoveny látky, které způsobují emise světelného záření (chemiluminiscenci) (Crider 1965). Plamenový emisní spektrometr je tvořen plamenem (H₂ - vzduch) v uzavřené komoře opatřené štěrbinami, optickými filtry pro izolaci svazku paprsků určitého intervalu vlnových délek a fotonásobičem pro měření hustoty zářivého toku a elektronického systému vyhodnocení signálu. Těchto spektrometrů se používá především ke stanovení celkového obsahu síry v plynných směsích. Při stanovení SO₂ by celkový objemový zlomek této složky neměl překročit hodnotu 5 %. Použitím vhodné separační metody, např. GC kolony, lze oddělit jednotlivé sirné složky ještě před vstupem do spektrometru a tak napomoci získání správných výsledků analýzy. Mez detekce pro kontinuální stanovení sirných složek v analyzované plynné směsi se obvykle vyjadřuje pro SO₂ a odpovídá objemovému zlomku asi 2.10⁻⁶. Vhodným uspořádáním lze tuto mez detekce snížit ještě o jeden řád.

Ke kontinuálnímu stanovení obsahu SO₂ v odpadních plynech se používá rovněž spektrální metody založené na detekci fluorescenčního záření, které vzniká absorpcí ultrafialového záření molekulami SO₂. Touto metodou lze stanovit obsah SO₂ v rozsahu objemového zlomku 1.10⁻⁶ až 1.10⁻³, tzn. hmotnostních koncentrací 2,6 mg/m³ až 13 g/m³. Lineární kalibrační závislosti je dosaženo již od hodnoty objemového zlomku 2,5.10⁻⁴ (tj. 650 mg.m⁻³). Vzhledem k tomu, že v uvedené oblasti vlnových délek, tj. (216 ± 23) nm, nedochází ke vzniku fluorescenčního záření přítomností jiných složek plynných směsí, je tato metoda specifická.

Kromě uvedených metod se používá rovněž metody FTIR spektrometrie, např. *Method 320 Measurement of vapor phase organic and inorganic emissions by extractive Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy* (Code of Federal Regulations US EPA 1999). V některých případech se pro orientační měření používá i metody NDIR.

Této metodě odpovídá postup určený pro analýzu pracovního ovzduší (NIOSH method 3800 1994).

Normované metody stanovení

Pro stanovení SO_x/SO₂ v odpadních plynech ze stacionárních zdrojů platí normovaná manuální metoda stanovení (ČSN EN 14791) a mezinárodní norma uvádějící požadované charakteristiky automatizovaných měřicích metod (ČSN ISO 7935).

Literatura

Code of Federal Regulations, Title 40, 40CFR60 *Standard of Performance for new stationary sources*, 1999.

Crider W.L. : *Hydrogen Flame Emission Spectrophotometry in Monitoring for Sulfur Dioxide and Sulfuric Acid*, Anal. Chem. 37 (1965) 1770 - 1773.

ČSN 834711-4 *Měření emisí oxidu siřičitého, oxidu sírového, kyseliny sírové a celkového obsahu oxidů síry ze zdrojů znečišťování ovzduší – Část 4: Stanovení obsahu kyseliny sírové a celkového obsahu oxidu siřičitého a sírového*, ÚNM Praha 1982.

ČSN 834711-5 *Měření emisí oxidu siřičitého, oxidu sírového, kyseliny sírové a celkového obsahu oxidů síry ze zdrojů znečišťování ovzduší – Část 5: Stanovení celkového obsahu oxidu sírového a kyseliny sírové a obsahu oxidu siřičitého*, ÚNM Praha 1982.

ČSN 834711-6 *Měření emisí oxidu siřičitého, oxidu sírového, kyseliny sírové a celkového obsahu oxidů síry ze zdrojů znečišťování ovzduší – Část 6: Stanovení obsahu oxidu sírového*, ÚNM Praha 1982.

ČSN EN 14791 *Stacionární zdroje emisí - Stanovení oxidu siřičitého – Referenční metoda*, ČNI Praha 2006.

ČSN ISO 7934 *Stacionární zdroje emisí - Stanovení hmotnostní koncentrace emisí oxidu siřičitého – Odměrné stanovení chloristanem barnatým*, ČNI Praha 1998.

ČSN ISO 7935 *Stacionární zdroje emisí - Stanovení hmotnostní koncentrace emisí oxidu siřičitého – Charakteristiky automatizovaných měřicích metod*, ČNI Praha 1998.

ISO 11632 *Stationary source emissions – Determination of mass concentration of sulfur dioxide – Ion chromatography method*, ISO Geneve 1998.

NIOSH method 3800, *Organic and inorganic gases by extractive FTIR spectrometry*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

Small H., Stevens T.S. a Bauman W.C.: *Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection*, Anal. Chem. 47 (1975) 1801 - 1809.