

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

97842

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.05.76 (P. 190036)

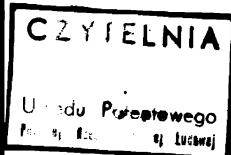
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.77

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP
G01n 21/02

Int. Cl.²
G01N 21/02



Twórca wynalazku: Ignacy Pines

Uprawniony z patentu tymczasowego: ZPBE „Energopomiar” Zakład Doświadczalny
Ochrony Środowiska w Energetyce,
Gliwice (Polska)

Sposób oznaczania stężenia kwasu siarkowego w powietrzu atmosferycznym metodą fotometryczną

Przedmiotem wynalazku jest sposób oznaczania stężenia kwasu siarkowego w powietrzu atmosferycznym. Głównym źródłem powstawania tlenowych związków siarki (też kwasu siarkowego) są emisje z elektrowni, gdyż spalają najczęściej węgla, przeważnie o dużej zawartości siarki.

Kwas siarkowy jest najbardziej toksycznym związkiem siarki w powietrzu atmosferycznym. Stąd wynika potrzeba oznaczania jego stężenia w powietrzu atmosferycznym. Jest to szczególnie potrzebne dla kontroli procesu spalania węgla w elektrowniach oraz dla stwierdzenia konieczności uruchomienia procesu interwencyjnego (w celu zmniejszenia stężenia toksycznych związków siarki w powietrzu atmosferycznym).

W elektrowniach uruchamia się obecnie kontrolny system alarmowy dla sygnalizowania stanu zagrożenia i uruchomienia systemu interwencyjnego (np. Suchoj Interwencyjnej Metody Amoniakalnej — SIMA). Integralną częścią tego systemu powinno być oznaczanie kwasu siarkowego w powietrzu atmosferycznym.

Stwierdzenie obecności H_2SO_4 w powietrzu atmosferycznym powinno być sygnałem alarmowym dla uruchomienia metody interwencyjnej.

Dotychczas brak było dokładnych danych o występowaniu kwasu siarkowego w powietrzu z powodu braku selektywnej metody oznaczania. Niemniej jednak stwierdzono jakościowo jego obecność podczas tzw. „smogu” w przypadku dużych stężeń dwutlenku siarki w powietrzu i dużej wilgotności, w warunkach inwersji.

Znane są, w literaturze, różne metody oznaczania kwasu siarkowego w powietrzu atmosferycznym; wszystkie jednak dotychczas podane zawodzą w obecności aerozoli siarczanu amonu, wykazując jego obecność, gdy go w ogóle nie ma. Jak wiadomo 70–90% wszystkich rozpuszczalnych w wodzie aerozoli występujących w powietrzu atmosferycznym, stanowi siarczan amonu, toteż przypuszczano, że kwas siarkowy zwykle występuje w powietrzu. W powietrzu przeważnie znajduje się amoniak (gazowy), a więc nie może być kwasu siarkowego, gdyż H_2SO_4 i NH_3 natychmiast reagują ze sobą wytwarzając siarczan amonu.

Należy więc sądzić, że H_2SO_4 występuje tylko w ciągu nielicznych dni w roku, jednak wtedy powoduje nieobliczalne szkody dla zdrowia ludzi, zwierząt i dla roślinności.

Początkowo nie odróżniano aerozoli siarczanów od aerozoli kwasu siarkowego – proponowano więc metody oznaczania jonów SO_4^{2-} w aerozolach powietrza atmosferycznego. Tymczasem oznaczano w rzeczywistości sumę: siarczanów i H_2SO_4 . Wyniki oznaczania były nie tylko obraczone błędem dodatnim, lecz wykazywały także obecność H_2SO_4 , wówczas, gdy go nie było. Próbowano również oznaczać stężenie H_2SO_4 przez pomiar przewodnictwa jonowego roztworu wodnego aerozoli (Thomas – 1962). Zastosowano nawet analizator automatyczny dla ciągłych pomiarów, oparty na tej zasadzie. Nie znalazł on jednak zastosowania w praktyce, gdyż oznaczał stężenia wszystkich zanieczyszczeń jonowych.

Najczęściej starano się oznaczać H_2SO_4 na podstawie pomiaru kwasowości: były to metody miareczkowania acydymetrycznego i pomiaru pH (Mader i współautorzy – 1950); Commins – 1963; Junge i Scheich – 1969). W metodzie miareczkowania acydymetrycznego stosowano wskaźniki wykazujące zmianę zabarwienia przy pH 7. Przeszkadzał znów siarczan amonu, który hydrolizując daje reakcję kwaśną: roztwór wodny siarczanu amonu ma pH około 5,6. Metoda pomiaru pH również nie uwzględniała obecności siarczanu amonu. W ten sposób znów wykazywano kwas siarkowy nawet wtedy, gdy go nie było. Metody te z tego powodu zarzucono, mimo że autorzy nie wyjaśnili przyczyny błędów.

Metoda mikrodyfuzji (Dubois i współautorzy – 1969) oddzielania H_2SO_4 przez ogrzewanie do 195–200°C też była nieodpowiednia w obecności siarczanu amonu, który jest częściowo lotny w tych temperaturach.

Próbowano oddzielić kwas siarkowy od siarczanów za pomocą izopropanolu (Barton i Mc Adie – 1971; Elshout, Viljeer – 1973). Nie udaje się jednak całkowicie oddzielić tych związków (Leahy i współautorzy – 1973). Zastosowano też technikę „pieca pierścieniowego” (ring oven) (West i współautorzy – 1974).

Ostatnio proponowano metodę fotometryczną: pomiar wartości absorpcji roztworu produktu neutralizacji kwasu siarkowego z dwuetyloaminą (Huygen – 1975). Ale sam autor stwierdził, że siarczan amonu obecny w powietrzu przeszkadza w oznaczaniu.

Prace nad selektywnym sposobem oznaczania stężenia kwasu siarkowego w powietrzu atmosferycznym trwają już przeszło 25 lat – jednak dotychczas brak jest takiej metody. „Specyficzne oznaczanie kwasu siarkowego w zanieczyszczonym powietrzu” jest jednym z najtrudniejszych problemów w tego rodzaju analizach” (Huygen – 1975). Załącznik – wykaz literatury.

Celem wynalazku jest opracowanie selektywnego sposobu oznaczania stężenia kwasu siarkowego w powietrzu atmosferycznym. Cel ten osiągnięto w ten sposób, że do roztworu pobranej próby w wodzie dodaje się czerwieni metylowej. Czerwień metylowa jest tak zobojętniona, że dodając do tej samej ilości wody (bez sączka z próbą) uzyskuje się pH 5,4–5,6.

Czerwień metylowa, w przypadku dodania kwasu siarkowego do roztworu ślepego (tj. do wody z czerwiecią metylową – pH 5,4 do 5,6) powoduje zmianę zabarwienia z żółtego na czerwone.

Stężenie H_2SO_4 dodanego do roztworu ślepego oznacza się przez pomiar wartości absorpcji („A”) przy długości fali 530 nm – odnośnik roztwór ślepy. Wartość absorpcji jest proporcjonalna do stężenia H_2SO_4 .

Ponieważ roztwór siarczanu amonu ma identyczne pH, co roztwór ślepy (5,4–5,6) – jego obecność nie powoduje zmiany zabarwienia ani też wartości absorpcji, tj. siarczan amonu nie przeszkadza w oznaczaniu.

W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono podobnej metody fotometrycznego oznaczania H_2SO_4 . Metoda ta ma przeto cechy nowości zarówno pod względem teoretycznym, jak i zastosowania praktycznego w przemyśle.

Pobieranie próby odbywa się przepuszczając badane powietrze przez sączek. Nadaje się do tego aparat „Staplex” (USA), albo aparat zamontowany z odkurzacza, pozwalający pobierać z dużą szybkością, równolegle 2 próby lub inny podobny aparat. Po pobraniu próby – zanurza się sączki w wodzie, rozpuszczając kwas siarkowy ewentualnie obecny w aerozolu.

Pobiera się odmierzoną ilość roztworu, dodaje czerwieni metylowej i mierzy absorpcję przy długości fali 530 nm. W ten sam sposób postępuje się ze ślepym sączkiem. Z różnicy wartości absorpcji oblicza się – na podstawie krzywej kalibrowania – stężenie kwasu siarkowego w roztworze oraz w badanym powietrzu atmosferycznym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oznaczania kwasu siarkowego w powietrzu atmosferycznym, z n a m i e n n y t y m, że mierzy się wartość absorpcji roztworu wodnego aerozoli pobranej próby w obecności czerwieni metylowej przy długości fali 530 nm i z krzywej kalibrowania oblicza się stężenie H_2SO_4 .

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że aerozole pobranych prób oraz wzorcowych roztworów H_2SO_4 – rozpuszcza się w roztworach wodnych (ślepych) czerwieni metylowej o pH 5,4–5,6.