

Ćwiczenie nr 2

Temat: Oznaczanie stężenia zanieczyszczeń gazowych w powietrzu i w gazach przemysłowych na przykładzie H_2S

Podstawy teoretyczne

Powietrze jest jednym z podstawowych składników środowiska, wypełniającym puste przestrzenie, również pod powierzchnią ziemi. Należy do najbardziej mobilnych elementów środowiska. Najszybciej przemieszcza się w otwartej przestrzeni, unosząc zawarte w nim wszystkie składniki, w tym ewentualne zanieczyszczenia.

Stałe składniki czystego, suchego powietrza atmosferycznego i ich udziały objętościowe przedstawia tabela 1. Dane te odnoszą się do troposfery – najniższej warstwy atmosfery, sięgającej w strefach umiarkowanych szerokości geograficznych do wysokości 13 km (w lecie) od powierzchni Ziemi. W podanym składzie powietrza czystego, przyjmowanym za stały, obserwuje się jednak zmiany - w szczególności wzrost stężenia dwutlenku węgla (CO_2).

Tabela 1. Średni skład powietrza atmosferycznego

Składnik	Symbol	Udział	
		% obj.	ppm obj.
Azot	N_2	78,09	780900
Tlen	O_2	20,95	209500
Argon	Ar	0,93	9300
Dwutlenek węgla	CO_2	0,03	300
Neon	Ne	0,0028	28
Hel	He	0,00052	5,2
Metan	CH_4	0,00022	2,2
Krypton	Kr	0,0001	1,0
Podtlenek azotu	N_2O	0,0001	1,0
Wodór	H_2	0,00005	0,5

Każdy z gazów występujących w powietrzu czystym pełni w środowisku ściśle określoną rolę. Zachwianie równowagi w składzie powietrza może wywoływać negatywne skutki w części lub w całości środowiska.

Azot jest gazem, którego stężenie w powietrzu jest największe. Pełni on rolę gazu inertnego.

Tlen, drugi pod względem ilości składnik powietrza, ze względu na właściwości chemiczne, bierze udział w większości procesów zachodzących w organizmach żywych. Bez dostępu tlenu organizmy żywe oddychające tlenowo nie mogłyby pozyskiwać energii niezbędnej im do życia. Tlen pełni rolę utleniacza masy organicznej zwanej ogólnie pożywieniem. Organizmy żywe oddychające tlenowo pobierają tlen z atmosfery, a następnie wykorzystują go w procesie oddychania komórkowego (wewnętrznego). Jest to wielostopniowy, biochemiczny proces utleniania związków organicznych zawartych w pożywieniu, któremu towarzyszy uwalnianie zawartej w nich energii, wykorzystywanej następnie w procesach życiowych komórek. Wszystkie reakcje chemiczne zachodzące w komórkach żywego organizmu i związane z nimi przemiany energetyczne noszą nazwę metabolizmu (przemiany materii).

W technice tlen jest wykorzystywany w procesach technologicznych w wielu działach gospodarki, np. w hutnictwie w procesach wytopu (świeżenia) stali, w przemyśle chemicznym (np.

do otrzymywania kwasu siarkowego czy kwasu azotowego), w metalurgii w palnikach wodno-tlenowych i acetylenowo-tlenowych stosowanych do cięcia metali i spawania. Tlen z powietrza wykorzystywany jest ponadto w procesach spalania paliw w przemyśle, transporcie i w gospodarstwach domowych. W medycynie czysty tlen jest lekiem w zaburzeniach oddychania. Tlen, jako składnik powietrza, znajduje ponadto zastosowanie w procesach oczyszczania gazów przemysłowych i ścieków oraz w termicznych i biochemicznych procesach przekształcania odpadów o charakterze organicznym.

Ważnym składnikiem powietrza jest również CO_2 , z uwagi na jego udział w produkcji pierwotnej materii roślinnej. Jest produktem ubocznym oddychania komórkowego oraz działalności gospodarczej człowieka, kierowanym do atmosfery, z której jest pobierany przez rośliny i zamieniany przez nie w tlen w procesie fotosyntezy.

Gazy zawarte w powietrzu czystym takie jak: podtlenek azotu, dwutlenek węgla i metan należą do grupy gazów (tzw. cieplarnianych) szczególnie łatwo pochłaniających promieniowanie podczerwone (cieplne/termiczne) emitowane przez powierzchnię Ziemi. Pochłonięte przez te gazy promieniowanie ciepłe Ziemi jest następnie emitowane zarówno w stronę Ziemi (tzw. promieniowanie zwrotne atmosfery), jak i pionowo w górę do wyższych warstw atmosfery. W wyniku promieniowania zwrotnego atmosfery w kierunku Ziemi wzrasta temperatura jej powierzchni oraz zwiększa się emisja promieniowania ciepłego Ziemi, co prowadzi do wzrostu temperatury atmosfery. Nadmiar tych gazów w atmosferze ziemskiej może być przyczyną globalnego ocieplania klimatu, co z kolei niekorzystnie wpływa na istniejącą równowagę w środowisku. Niemniej normalna zawartość tych gazów w powietrzu spełnia określone zadania.

W powietrzu atmosferycznym, poza składnikami charakterystycznymi dla powietrza czystego (tab. 1), mogą być obecne inne substancje, które są do niego emitowane z różnych źródeł. Powietrze atmosferyczne zawiera również parę wodną, a jej zawartość zmienia się wraz z wysokością nad powierzchnią Ziemi, czasem, temperaturą, nasłonecznieniem. Przy powierzchni Ziemi zawartość pary wodnej wynosi od 0,5% do 4%.

Zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego są wszystkie substancje (stałe, ciekłe, gazowe), których zawartości w powietrzu przekraczają ich udziały w czystym powietrzu atmosferycznym. Naturalnymi źródłami zanieczyszczeń są wybuchy wulkanów, pożary lasów, burze piaskowe, rozkład materii organicznej. Gazy wulkaniczne składają się głównie z pary wodnej; zawierają także m.in. CO_2 , wodór (H_2), chlorowodór (HCl), fluorowodór (HF), siarkowodór (H_2S), dwutlenek siarki (SO_2), metan (CH_4), amoniak (NH_3). Pożary lasów są źródłem CO_2 , tlenku węgla (CO) i pyłu. Burzom piaskowym towarzyszy emisja pyłu. W wyniku rozkładu materii organicznej powstaje CO_2 , czasami CH_4 , H_2S i NH_3 .

Antropogenicznymi (powstającymi w wyniku gospodarczej działalności człowieka) źródłami zanieczyszczeń powietrza są m.in. procesy spalania paliw w celu pozyskania energii, w tym w transporcie (lądowym i wodnym), procesy przemysłowe (przeróbka ropy naftowej, hutnictwo, cementownie, przemysł chemii organicznej, metalurgiczny, spożywczy, farmaceutyczny, produkcja i stosowanie rozpuszczalników), rolnictwo oraz gospodarowanie odpadami.

Zanieczyszczenia antropogeniczne powietrza można podzielić, ze względu na ich właściwości chemiczne, na następujące grupy:

- 1) **kwaśne** - są to bezwodniki kwasów lub kwasy, np. SO_2 , dwutlenek azotu (NO_2), H_2S , HCl ,
- 2) **zasadowe**, np. NH_3 , aminy (pochodne amoniaku),
- 3) **utleniacze** - związki głównie zawierające tlen, np. tlenek azotu (NO), N_2O , chlor (Cl_2), ozon (O_3),
- 4) **reduktory** - związki, które można utleniać, np. H_2S , CO ,
- 5) **substancje organiczne** i ich pary, np. CH_4 , benzen (C_6H_6), aldehydy.

Dbłość o czystość powietrza atmosferycznego polega na tym, aby w maksymalnym stopniu ograniczać wielkość emisji do powietrza zanieczyszczeń wraz z gazami przemysłowymi. Oczyszczanie powietrza atmosferycznego jest możliwe, lecz bardzo kosztowne. Przeprowadza się je tylko w wyjątkowych przypadkach i na specjalne potrzeby (super czystych technologii, sal operacyjnych przy przeszczepach itp.)

Ograniczanie emisji do powietrza zanieczyszczeń gazowych polega na oczyszczaniu z tych zanieczyszczeń gazów przemysłowych, które po oczyszczeniu kierowane są do środowiska. Do oczyszczania gazów przemysłowych (spaliny, gazy produkcyjne, powietrze wentylacyjne z hal produkcyjnych) stosuje się głównie urządzenia, w których wykorzystuje się procesy: **adsorpcji**, **absorpcji**, **dyfuzji**.

Urządzenia **adsorpcyjne** są to wszelkiego rodzaju kolumny wypełnione złożem adsorpcyjnym. Złoże stanowi substancja porowata o bardzo rozwiniętej powierzchni, na której za pomocą sił dyspersyjnych zatrzymywane są zanieczyszczenia. Adsorbent (węgiel aktywny, sita molekularne, żel krzemionkowy) dobierany jest do określonego zanieczyszczenia.

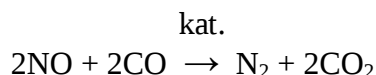
W urządzeniach, w których stosuje się proces **absorpcji**, zanieczyszczenia z gazów wmywane są za pomocą odpowiednich absorbentów - roztworów soli, kwasów, zasad (za pomocą tzw. kąpiel). Oczyszczanie gazów z zastosowaniem absorpcji przeprowadza się w urządzeniach jak: skrubery, wieże ze zraszczaczami, barbotery.

Oczyszczanie gazów w urządzeniach wykorzystujących proces **dyfuzji** polega na absorpcji zanieczyszczeń na filmach cieczy czy też błonach półprzepuszczalnych.

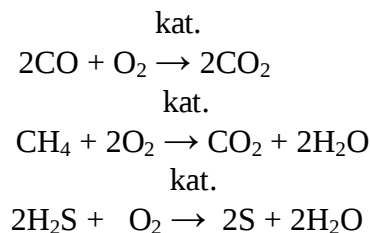
Ciecze (absorbenty) kontaktujące się z oczyszczanymi gazami przemysłowymi selektywnie reagują z zanieczyszczeniami wiążąc je. W ten sposób zanieczyszczenia przechodzą z fazy gazowej do ciekłej. W fazie ciekłej są utylizowane lub separowane. Do określonego zanieczyszczenia gazowego dobiera się odpowiedni absorbent. Wszystkie zanieczyszczenia kwaśne, typu SO₂, tlenek siarki (SO₃), tetratlenek diazotu (N₂O₄), NO₂, H₂S absorbują się w kąpielach alkalicznych. Kąpielami alkalicznymi są roztwory następujących związków chemicznych: wodorotlenek wapniowy (tzw. wapno gaszone) [Ca(OH)₂], wodorotlenek magnezowy [Mg(OH)₂], węglan sodowy (Na₂CO₃), wodorotlenek sodowy (NaOH), amoniak (NH₃), wodorotlenek amonu (NH₄OH), aminy itp.

W celu usunięcia ze spalin SO₂ i tlenków azotu (NO_x) stosuje się również bezpośredni wtrysk (iniekcję) substancji o charakterze alkalicznym do schłodzonych spalin lub wprowadza się substancję alkaliczną bezpośrednio do paleniska.

Zanieczyszczenia: NO i N₂O, będące **utleniaczami**, nie posiadające właściwości kwaśnych usuwa się za pomocą **reduktorów**, często w obecności **katalizatorów**. Przykładem reakcji redukcji NO jest:



Wśród zanieczyszczeń gazowych w gazach opuszczających miejsca powstawania w źródłach przemysłowych mogą być takie, które posiadają właściwości **redukujące**. Neutralizuje się je za pomocą reakcji utleniania w obecności katalizatorów za pomocą tlenu z powietrza, np. wg reakcji:



Pojęcia podstawowe stosowane w analizie chemicznej

Molem nazywa się ilość substancji chemicznej równoważnej 12 g izotopu węgla C_{12} . Jest to masa $6,02 \cdot 10^{23}$ (liczba Avogadro) cząsteczek. Praktycznie jest to równoważne sumie mas atomowych składników danej substancji, pomnożonych przez ich ilość w cząsteczce, np.:

$$K_2SO_4 = 2 \cdot 39,102 \text{ g} + 1 \cdot 32 \text{ g} + 4 \cdot 16 \text{ g} = 184,268 \text{ g}$$

Jednostką masy, niezalecaną przez IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej, ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*), ale czasami jeszcze używaną (jako niezwykle praktyczną) zwłaszcza w chemii analitycznej jest val. Zauważyć należy, że z punktu widzenia obliczeń stechiometrycznych, w reakcjach chemicznych substancje reagują ze sobą w proporcjach (1:1) *val*.

Valem (walem lub gramorównoważnikiem) nazywa się ilość substancji w reakcji chemicznej równoważnej 1 molowi elektronów. Odpowiada to sumarycznemu ładunkowi o wartości $6,02 \cdot 10^{23} \cdot (\text{ładunek elektronu}) = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = \text{ok. } 96500 \text{ C}$ (kulombów). Praktycznie jest to wielkość mola podzielona przez ładunek jednostkowy wymieniony w trakcie reakcji chemicznej. W zapisie reakcji chemicznych jest to:

- suma jednoimiennych ładunków (kationów lub anionów) w reakcjach jonowych
- suma ilości wymienionych elektronów (zmiana stopnia utlenienia) w reakcjach redox.

Stężenie molowe (C_m) jest to liczba moli (m) substancji rozpuszczonej, jaką zawiera 1 dm^3 danego roztworu

$$C_m = \frac{m}{V_r} \quad (1)$$

gdzie: m - liczba moli, V_r - objętość roztworu.

Jednostką stężenia molowego jest mol/dm^3 .

Stężenie normalne jest to liczba vali (v) substancji rozpuszczonej, jaką zawiera 1 dm^3 danego roztworu. Oblicza się je analogicznie jak w przypadku stężenia molowego, wstawiając w miejsce liczby moli liczbę vali danej substancji. Jednostką stężenia normalnego jest val/dm^3 .

Punkt równoważnikowy podczas miareczkowania jest to moment, w którym ilości substancji miareczkowanej i miareczkującej są równe. Definicja ta jest podstawą większości obliczeń stechiometrycznych.

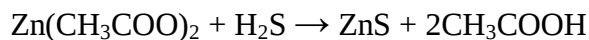
Charakterystyka oznaczanego składnika gazowego

Przedmiotem oznaczania jest H_2S (nieorganiczny związek chemiczny). W warunkach normalnych jest to bezbarwny, palny gaz o zapachu zgniłych jaj. Próg wyczuwalności H_2S w powietrzu atmosferycznym wynosi od 0,0007 do 0,2 mg/m^3 . Siarkowodor jest silnie trujący. Za niebezpieczne dla zdrowia ludzi przyjmuje się stężenie H_2S w powietrzu o wartości 6 mg/m^3 . Stężenie 100 mg/m^3 powoduje uszkodzenie wzroku, stężenie ponad 300 mg/m^3 uszkadza nerw węchowy (nie jest wyczuwany przez człowieka), natomiast stężenie przekraczające 1 g/m^3 może spowodować śmierć po wykonaniu jednego wdechu powietrza z taką zawartością H_2S .

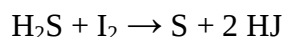
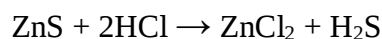
Powstaje w wyniku rozkładu beztlenowego białek. Występuje w niektórych wodach mineralnych, na dnie mórz i oceanów, w gazach wulkanicznych, w złożach ropy naftowej, w szambach, w studzienkach kanalizacyjnych czy w nie przewietrzanych podziemnych korytarzach.

Zasada oznaczania stężenia H_2S w zanieczyszczonym gazie metodą chemiczną

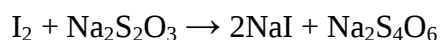
Oznaczanie polega na absorpcji siarkowodoru w roztworze octanu cynkowego $[Zn(CH_3COO)_2]$. W wyniku reakcji H_2S z octanem cynkowym wytrąca się trudno rozpuszczalny w wodzie siarczek cynkowy ZnS zgodnie z reakcją:



Z kolei osad ZnS rozkłada się za pomocą mocnego kwasu (HCl), a uwolniony H_2S utlenia się mianowanym (o ściśle znanym stężeniu) roztworem jodu (I_2), co obrazują reakcje:



Nadmiar I_2 odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodowego ($Na_2S_2O_3$) według reakcji:



Stężenie siarkowodoru (S_{H_2S}) w badanym gazie przemysłowym lub w powietrzu oblicza się ze wzoru:

$$S_{H_2S} = 17 \frac{V_1 C_1 - V_2 C_2}{V_p} \quad \left[\frac{mg}{dm^3} \right] \quad (2)$$

gdzie: V_1 - objętość roztworu jodu, cm^3 ,

C_1 - stężenie roztworu jodu, val/dm^3 ,

V_2 - objętość roztworu tiosiarczanu sodowego, cm^3 ,

C_2 - stężenie roztworu tiosiarczanu sodowego, val/dm^3 ,

V_p - objętość gazu pobrana do analizy, dm^3 .

Potrzebny sprzęt laboratoryjny:

- 1 - zestaw do pobierania i dokładnego odmierzania objętości badanego gazu,
- 2 - układ dwóch płuczek połączonych szeregowo, wypełnionych absorbentem
- 3 - zestaw do miareczkowania: - biureta 25 cm^3 (ml) i 50 cm^3 ,
 - pipeta jednomiarowa 20 cm^3
 - pipeta wielomiarowa 5 cm^3
 - kolby stożkowe 250 lub 300 cm^3
 - tryskawka
 - statyw z uchwytami.

Roztwory:

- 1 - 1 M (1- molowy; 1 mol/dm^3) roztwór octanu cynkowego,
- 2 - 0,01 N (0,01 – normalny; $0,01\text{ val/dm}^3$) roztwór jodu,
- 3 - 0,01 N (0,01 – normalny) roztwór tiosiarczanu sodowego,
- 4 - kwas solny rozcieńczony 1:1,
- 5 - 1% roztwór skrobi.

Do celów analizy H_2S będzie wytworzony – w tym celu będzie użyty siarczek sodu (Na_2S) i kwas octowy (CH_3COOH).

Wykonanie oznaczenia

Do każdej płuczki wlać po 50 ml absorbentu (1 M roztwór octanu cynkowego). Zamknąć je dokładnie, a następnie sprawdzić szczelność i drożność połączeń. Przed rozpoczęciem pomiaru

połączyć wlot pierwszej płuczki z punktem pomiarowym, zaś wylot drugiej z zestawem odmierzającym i pobierającym badany gaz.

Pobieranie gazu powinno być ustawione na powolny proces, z uwagi na konieczność przereagowania całej objętości pobieranego gazu z roztworem octanu cynkowego. Objętość pobieranego gazu powinna być założona na wstępie. Proponowane objętości: 1000 ml lub 500 ml.

Po zakończeniu pobierania gazu odłączyć płuczki, również od siebie. Do każdej z płuczek dodać ściśle odmierzoną ilość mianowanego roztworu jodu (20 ml lub 40 ml). Roztwór w płuczkach powinien uzyskać barwę głębszą niż słomkowa. Następnie do każdej z płuczek dodać po 2,5 ml kwasu solnego, wymieszać dokładnie i przenieść ilościowo zawartość obydwu płuczek do kolby stożkowej. Pozostały po utlenieniu siarkowodoru jod odmiareczkować roztworem tiosiarczanu sodowego, dodając pod koniec miareczkowania 2 ml roztworu skrobi jako indykatora.

Wyniki badań

Wykonać obliczenia stężenia H_2S wg wzoru (2). Podać sposób przeliczenia stężenia H_2S na [ppm obj.] i na [% obj.].

Wyniki badania przedstawić w tabeli 2 i 3. Dopuszczalne stężenie H_2S w powietrzu atmosferycznym odczytać z rozporządzenia Ministra Środowiska z 26.01.2010 w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu (Dz.U. 2010, nr 16, poz.87).

Tabela 2. Dane dotyczące ilości badanego gazu i wykorzystywanych substancji chemicznych

Roztwór I_2		Roztwór $Na_2S_2O_3$		Objętość badanego gazu		Objętość HCl [ml]	Objętość roztworu Na_2S [ml]	Objętość CH_3COOH [ml]
Objętość [ml]	Stężenie [val/dm ³]	Objętość [ml]	Stężenie [val/dm ³]	[ml]	[dm ³]			

Tabela 3. Wyniki obliczeń stężenia H_2S w analizowanym gazie i dopuszczalne stężenie H_2S w powietrzu atmosferycznym

Stężenie H_2S				Dopuszczalne stężenie H_2S w powietrzu atmosferycznym	
				dla 1 godziny	dla roku kalendarzowego
[mg/dm ³]	[µg/m ³]	[ppm obj.]	[% obj.]	[µg/m ³]	[µg/m ³]

Dane przydatne do obliczeń:

$$1 \text{ mol } H_2S (M_{H_2S}) = 34 \text{ g}$$

$$1 \text{ val } H_2S (N_{H_2S}) = \frac{M_{H_2S}}{2} = 17 \text{ g}$$

Uwaga! W celu poszerzenia wiedzy w przedmiotowym temacie należy zapoznać się z następującymi rozdziałami z literatury "Ekoinżynieria. Podstawy działań naprawczych w środowisku":

Część I: rozdział 2. Chemiczne transformacje zanieczyszczeń

Część II: rozdział 1.1. Charakterystyka źródeł i procesów zanieczyszczenia powietrza

1.2. Ocena stanu zanieczyszczenia i jakości powietrza w Polsce

lub pozyskać informacje w tym zakresie z innej literatury.

Opracowanie: Halina Marczak