

Luftbeschaffenheit
Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid
in atmosphärischer Luft
Spektralphotometrisches Verfahren mit Thorin
Identisch mit ISO 4221 : 1980

DIN
ISO 4221

Air quality; Determination of mass concentration of sulfur dioxide in ambient air; Thorin spectrophotometric method;
Identical with ISO 4221 : 1980

Qualité de l'air; Détermination de la concentration en masse du dioxyde de soufre dans l'air ambiant;
Méthode spectrophotométrique au thorin; Identique à ISO 4221 : 1980

Die Internationale Norm ISO 4221, Ausgabe 1980-11-15, „Air quality; Determination of mass concentration of sulfur dioxide in ambient air; Thorin spectrophotometric method“, ist unverändert in diese Deutsche Norm übernommen worden.

Fortsetzung Seite 2 bis 8

Normenausschuß Luftreinhaltung (NLuft) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Deutsche Übersetzung

Luftbeschaffenheit

Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid in atmosphärischer Luft

Spektralphotometrisches Verfahren mit Thorin

Vorwort

Die ISO (Internationale Organisation für Normung) ist die weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitglieds Körperschaften). Die Erarbeitung Internationaler Normen obliegt den Technischen Komitees der ISO. Jede Mitglieds Körperschaft, die sich für ein Thema interessiert, für das ein Technisches Komitee eingesetzt wurde, ist berechtigt, in diesem Komitee mitzuarbeiten. Internationale (staatliche und nichtstaatliche) Organisationen, die mit der ISO in Verbindung stehen, sind an den Arbeiten ebenfalls beteiligt.

Die von den Technischen Komitees verabschiedeten Entwürfe zu Internationalen Normen werden den Mitglieds Körperschaften zunächst zur Annahme vorgelegt, bevor sie vom Rat der ISO als Internationale Normen bestätigt werden.

Die Internationale Norm ISO 4221 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 146 „Luftbeschaffenheit“ ausgearbeitet und an die Mitglieds Körperschaften im April 1977 verteilt.

Sie wurde von den Mitglieds Körperschaften der folgenden Länder angenommen:

Australien	Iran	Sowjetunion
Belgien	Italien	Spanien
Bulgarien	Jugoslawien	Südafrika
Dänemark	Niederlande	Tschechoslowakei
Deutschland, Bundesrepublik	Norwegen	Türkei
Finnland	Österreich	Ungarn
Frankreich	Schweden	
Indien	Schweiz	

Die Mitglieds Körperschaften der folgenden Länder haben das Dokument aus technischen Gründen abgelehnt:

Polen
Vereinigtes Königreich

1 Zweck

Diese Internationale Norm legt ein spektralphotometrisches Verfahren mit Thorin¹⁾ zur Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid in atmosphärischer Luft fest.

2 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist zur Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid in atmosphärischer Luft im Bereich von 3,5 bis 150 µg/m³ anwendbar. Das Volumen der Luftprobe beträgt 2 m³ und das Volumen der Probelösung 50 ml. Bei höheren Konzentrationen kann es notwendig sein, die Probe vor der Bestimmung zu verdünnen²⁾.

Ammoniak und Schwefelwasserstoff in sehr hoher Konzentration stören die Bestimmung. Störungen durch Staubteilchen werden durch Filtern während der Probenahme vermieden. (Siehe auch Abschnitt 8.3).

Anmerkung: Das Verdünnen der Probe kann dann unnötig sein, wenn die innerhalb einer festgelegten Zeitspanne gesammelte Luftprobe dadurch verringert wird, daß die gesamte Probenahmedauer in Abschnitte gleicher Dauer eingeteilt wird und bei der Probenahme Abschnitten der Absorption Abschnitte folgen, bei denen die Probenahmepumpe abgeschaltet ist.

3 Verweisungen auf andere Normen

ISO 4219 (= DIN ISO 4219) Luftbeschaffenheit; Bestimmung gasförmiger Schwefelverbindungen in atmosphärischer Luft; Probenahmeausrüstung.

4 Grundlagen des Verfahrens

Absorption und Oxidation des in der Luftprobe vorhandenen Schwefeldioxids beim Durchgang der Probe während einer festgelegten Zeitspanne durch eine angesäuerte Lösung von Wasserstoffperoxid von festgelegtem pH-Wert. Dabei bildet sich Schwefelsäure.

Ausfällen der gebildeten Sulfationen mit einem Überschuß von Bariumperchlorat als Bariumsulfat und Bestimmung der restlichen Bariumionen durch Komplexbildung mit Thorin und spektralphotometrische Messung des gefärbten Komplexes bei 520 nm.

Anmerkung: Die Differenz zwischen dem ursprünglichen und dem abschließenden Gehalt an Bariumionen entspricht der Konzentration an Sulfationen in der Absorptionslösung und somit der Menge Schwefeldioxid, die oxidiert wurde. Die Extinktion ändert sich entgegengesetzt der Konzentration der in der Absorptionslösung vorhandenen Sulfationen.

¹⁾ Thorin, auch als Thoron oder Thoronol bekannt, ist das 4-[(2-Arsonophenyl)-azo]3-hydroxy-2,7 naphthalindisulfonsäure-dinatriumsalz.

²⁾ Eine Internationale Norm, die das Tetrachlormercurat (TCM)/Pararosanilin spektralphotometrische Verfahren zur Bestimmung der Massenkonzentration an Schwefeldioxid in atmosphärischer Luft festlegt, befindet sich in Vorbereitung und soll dann angewendet werden, wenn eine höhere Empfindlichkeit notwendig ist.

5 Reagenzien

Zur Analyse werden nur Reagenzien von bekanntem Reinheitsgrad und nur doppelt destilliertes Wasser oder deionisiertes und destilliertes Wasser verwendet.

Warnung: Die folgenden gefährlichen Substanzen sind vorsichtig zu behandeln: Perchlorsäure, Bariumperchlorat-Lösung, Dioxan und Thorin.

5.1 Wasserstoffperoxid, 25- bis 30 %ige (m/m)-Lösung

5.2 Absorptionslösung

10 ml der Wasserstoffperoxid-Lösung (5.1) werden mit Wasser zu 1000 ml verdünnt. Der pH-Wert der Lösung wird mit Perchlorsäure (5.4) auf einen Wert zwischen 4,0 und 4,5 eingestellt, möglichst unter Verwendung eines pH-Meters.

Diese Lösung wird in einem Kühlschrank aufbewahrt und nach einem Monat verworfen.

5.3 Perchlorsäure, 0,1 mol/l

4,3 ml 72 %iger (m/m) Perchlorsäure (HClO_4) werden in einem 500-ml-Meßkolben in Wasser eingegeben. Es wird bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.

5.4 Perchlorsäure, etwa 0,01 mol/l

Sie wird aus der 0,1 mol/l Perchlorsäure (5.3) hergestellt.

5.5 Bariumperchlorat-Lösung

0,525 g wasserfreies Bariumperchlorat [$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$] werden in einem 250-ml-Meßkolben in wenig Perchlorsäure (5.3) gelöst. Es wird mit der gleichen Perchlorsäure bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.

5.6 Bariumperchlorat/Dioxan-Lösung

10 ml der Bariumperchlorat-Lösung (5.5) werden in einem 1000-ml-Meßkolben zu 40 ml Wasser gegeben. Es wird mit Dioxan bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.

Anmerkung 1: Es dürfen verschiedene organische Lösemittel verwendet werden, z. B. Dioxan, Isopropanol, Aceton. Die günstigste Kalibrierkurve wird jedoch mit Dioxan erhalten.

Anmerkung 2: Es wird ein organisches Lösemittel gewählt, um das Löslichkeitsprodukt von Bariumsulfat zu erniedrigen. Da diese jedoch im unteren Konzentrationsbereich noch einen Einfluß hat, wird eine geringe definierte Menge Sulfationen zur Nullwertlösung, zu den Standard-Vergleichslösungen und zum aliquoten Anteil der Probelösung gegeben.

5.7 Thorin-Lösung, 2,5 g/l

0,125 g Thorin werden in einem 50-ml-Meßkolben in 20 ml Sulfat-Standardlösung (5.8.2) und einer kleinen Menge Wasser gelöst. Es wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.

Diese Lösung wird täglich hergestellt.

5.8 Sulfat-Standardlösungen

5.8.1 Sulfat-Standardlösungen, 0,5 mol Schwefelsäure (H_2SO_4) je Liter. Der Gehalt der Lösung wird durch Titration mit einer Natriumhydroxid-Maßlösung festgestellt, die selber gegen Kaliumhydrogenphthalat ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) überprüft wurde.

1 ml dieser Standardlösung entspricht 32 mg SO_2 .

5.8.2 Sulfat-Standardlösung, 0,00125 mol Schwefelsäure (H_2SO_4) je Liter

Diese Lösung wird durch Verdünnen wie folgt aus Sulfat-Standardlösung (5.8.1) hergestellt:

- Mit einer Pipette werden 25 ml der Sulfat-Standardlösung in einen 1000-ml-Meßkolben gegeben. Es wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.
1 ml dieser Standardlösung entspricht etwa 800 μg SO_2 .
- Mit einer Pipette werden 10 ml der nach a) erhaltenen Sulfat-Standardlösung in einen 100-ml-Meßkolben gegeben. Es wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.
1 ml dieser Standardlösung entspricht etwa 80 μg SO_2 .

6 Geräte

Übliche Laborgeräte und

6.1 Ausrüstung für die Probenahme wie in ISO 4219, Abschnitte 5.1 bis 5.7 festgelegt und zusätzlich wie in 6.1.1 festgelegt

6.1.1 Absorptionsflaschen

Es müssen Flaschen aus Borosilicatglas, der Form nach Drechsel, mit Schlifflern für austauschbare Verbindungen verwendet werden (siehe Bild 1). Flaschen, die oben einen Kernschliff haben, sind vorzuziehen, da bei ihnen die Gefahr geringer ist, daß bei der Abnahme des Probenahmekopfes abgesetzte Substanzen in die Absorptionslösung fallen.

Das Nennvolumen der Flaschen soll 125 ml für eine 24 h Probenahme und 250 ml für eine 48 h Probenahme betragen. Die Außendurchmesser der Gaseintritts- und -austrittsrohre der Absorptionsflasche müssen 10 bis 12 mm betragen. Das Rohr, das in die Lösung reicht, soll einen Innendurchmesser zwischen 6 und 8 mm aufweisen und soll zwischen 5 und 10 mm vom Boden der Flasche entfernt enden.

6.2 Einstrahl- oder Zweistrahlspektrophotometer

Wenn ein Einstrahl-Spektrophotometer verwendet wird, muß die Intensität des einfallenden Lichtes eingestellt werden können, z. B. mit einer Lochblende oder durch Variation der Spaltbreite. Bei Einstrahl-Spektrophotometern wird die größte Genauigkeit erlangt, wenn die Intensität des eindringenden Lichtes so eingestellt werden kann, daß bei der höchsten meßbaren Konzentration die „abgelesene Extinktion“ so nahe wie möglich bei 0 liegt. Mit den zur Zeit erhältlichen Geräten wird jedoch das bestmögliche Ergebnis erhalten, wenn die Lichtintensität so eingestellt wird, daß die „abgelesene Extinktion“ für die Blindwertlösung in einer 10-mm- oder 20-mm-Küvette bei 0,800 liegt. Bei einem Zweistrahlspektrophotometer kann die Differenz der Extinktionen zwischen der Probelösung (oder den Standardvergleichslösungen) und der Blindwertlösung direkt abgelesen werden.

Anmerkung: Abgelesene Extinktion: Der auf der Vorderseite eines Einstrahl-Spektrophotometers abgelesene Wert; das gemessene Signal ist proportional zum Logarithmus der Intensität.

6.3 Küvetten, mit einer optischen Schichtdicke von 10 oder 20 mm

Wenn mehr als eine Küvette verwendet wird, müssen die Küvetten photometrisch miteinander abgeglichen sein.

6.4 Pipetten, 0,25 ml, oder Kolbenhubpipetten und Verdünnungsgeräte



Documents

Document Sharing Hub