



CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

DAMAR / GQAR

SUPERINTENDÊNCIA DE QUALIDADE AMBIENTAL

DIRETORIA DE ENGENHARIA

01/04/85

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
AV. PROF. FREDERICO REISMAN R. 245 - CEP. 05459 - PINHEIRO
SÃO PAULO - BRASIL

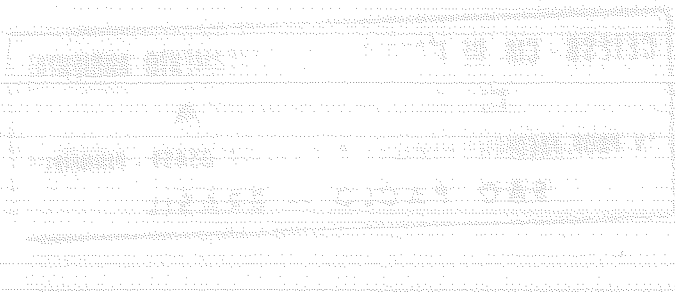
DETERMINAÇÃO DE H_2S NA
ATMOSFERA POR VIA ÚMIDA
MÉTODO "AZUL DE METILENO"

CLASS.	8300
A FOR	C 338 det
ICMBO	17007

1771

L'AMBAZIA ION... FANTOM... DE... A...

1771



ALL IN THE ORGANIZATION

L'AMBAZIA ION... FANTOM... DE... A...

RESUMO

Foi desenvolvido método de medição de gás sulfídrico na atmosfera por via úmida. Foi necessária a implantação desta metodologia, pois esta foi utilizada como referência na elaboração de curvas padrão utilizadas em amostradores de fita.

O método do azul de metileno consiste em borbulhar a amostra de ar numa suspensão de hidróxido de cádmio, onde o sulfeto fica fixado como sulfeto de cádmio. Proteção à luz é necessária durante a amostragem, visto que o composto formado é fotosensível. A amostra coletada é tratada com N, N-dimetil-p-fenileno diamina, formando-se azul de metileno que é quantificado espectrofotometricamente.

DETERMINAÇÃO DE GÁS SULFÍDRICO NA ATMOSFERA POR VIA ÚMIDA MÉTODO DO AZUL DE METILENO

1. INTRODUÇÃO

1.1. PRINCÍPIO DO MÉTODO

O ar atmosférico é borbulhado em solução contendo suspensão alcalina de hidróxido de cádmio. O gás sulfídrico presente é precipitado como sulfeto de cádmio, impedindo-se deste modo a oxidação do sulfeto pelo ar (1).

Ao sulfeto coletado adiciona-se N,N-dimetil-p-fenileno diamina e cloreto férrico, produzindo-se o azul de metileno que é medido espectrofotometricamente (2). A análise deverá ser feita dentro, no máximo, de 24 horas após a amostragem.

1.2. SENSIBILIDADE E FAIXA DE CONCENTRAÇÃO

O método é válido para determinações de H_2S entre 1,1 a $100 \mu g/m^3$. Para concentrações acima de $70 \mu g/m^3$, o período de amostragem deve ser reduzido ou o volume de solução absorvente aumentado.

1.3. INTERFERENTES

Embora a reação do Azul de Metileno seja altamente específica para sulfetos a baixas concentrações presentes no ar, agentes fortemente redutores (SO_2 por exemplo) inibem o desenvolvimento da côr. Ozônio até 57 ppb reduz a quantidade de sulfeto em 5% previamente precipitado como CdS (1). Em presença de luz, o CdS decompõe-se de modo significativo havendo portanto, necessidade de proteção contra ela.

2. APARELHAGEM

- Funil com diâmetro de 55 mm.
- Tubo flexível de Tygon ou equivalente.
- Porta-filtro.
- Filtro membrana tipo Millipore AA-037 PO ou equivalente.
- Borbulhadores tipo "Midget Impinger".
- Orifício limitante (agulha hipodérmica) com capacidade de 1,5 lpm.
- Bomba de vácuo de faixa operacional acima de 17" de Hg.
- Erlenmeyers de 500 ml com tampa esmerilhada.
- Bureta de 50 ml
- Balões volumétricos de 25 a 1000 ml.
- Pipetas volumétricas.
- Espectrofotômetro com capacidade de medir a 670 nm.

3. REAGENTES

3.1. Todos reagentes devem estar em refrigerador quando não estiverem em uso e ser de grau P.A.

3.2. SOLUÇÃO ESTOQUE DE ÁCIDO AMINO-SULFÚRICO

Adicionar 50 ml de ácido sulfúrico concentrado em 30 ml de água e esfriar. Dissolver 12,0 g de cloridrato de N,N dimetil-p-fenileno diamina. Não diluir. Esta solução pode ser guardada indefinidamente, se conservada sob refrigeração.

3.3. SOLUÇÃO DE TRABALHO DE ÁCIDO AMINO-SULFÚRICO

Diluir 25 ml da solução estoque (3.2.) para 1 litro com solução de ácido sulfúrico 1:1.

3.4. SOLUÇÃO DE CLORETO FÉRRICO

Dissolver 50 g de cloreto férrico ($\text{Fe Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), em água e diluir para 50 ml.

3.5. SOLUÇÃO DE HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIA

Dissolver 400 g de hidrogeno fosfato de amônia, $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$, em água. Diluir para 1 litro.

3.6. SOLUÇÃO ABSORVENTE

Dissolver em água, 4,3 g de $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e 0,3 g de NaOH em porções separadas de água e misturar. Diluir para 1 l com H_2O . Agitar vigorosamente antes de retirar a alíquota para amostragem. A solução é estável entre 3 a 5 dias no máximo.

3.7. SOLUÇÃO PADRÃO CONCENTRADA DE SULFETO *(400 µg H₂S/ml)*

3.7.1. Pesar 4,0 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, lavar os cristais com água deionizada. Transferir para um balão volumétrico de 1 litro e completar o volume com água e agitar. A água destilada e deionizada deve ser fervida e rapidamente esfriada em banho de gelo imediatamente antes de ser usada.

3.7.2. Padronização da solução padrão concentrada de sulfeto

Adicionar 50,00 ml de iodo 0,01 N gelado em um erlenmeyer de 250 ml e em seguida 10,00 ml da solução padrão concentrada. Fechar o frasco e agitar vigorosamente. Manter em banho de gelo e adicionar 1,2 ml de HCl 1 N e agitar. Titular com solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,0100N até a cor amarelo-pálido e então adicionar 2 ml de solução de amido, como indicador, e continuar a titulação até o desaparecimento da cor azul.

Prova branca deve ser feita adicionando-se 10,0 ml de água destilada e 50,00 ml de iôdo 0,01 N, utilizando o mesmo procedimento.

Devido a instabilidade da solução de sulfeto, deve ser padronizada a cada 2 dias.

3.8. SOLUÇÃO DE TRABALHO DE SULFETO

Pipetar 10 ml da solução padrão concentrada em balão volumétrico ^{de 100 ml} contendo água recentemente fervida e rapidamente esfriada em banho de gelo e mantida em atmosfera inerte com N₂. Esta solução deve ser preparada, sempre imediatamente antes de fazer a curva padrão.

4. CURVA PADRÃO

4.1. Em uma série de 5 balões volumétricos de 25 ml, pipetar 10 ml da solução absorvente em cada balão. Pipetar a solução padrão diluída de sulfeto equivalente a 1,2,3,4, e 5 µg de H₂S nos diversos balões. Adicionar 1,5 ml de solução de trabalho (3.3.) e misturar. Adicionar 1 gota de cloreto fêrrico em cada balão. Agitar. Adicionar 2,5 ml de solução de fosfato de amônia (3.5). Agitar. Fazer prova branca, utilizando solução absorvente.

4.2. Deixar a cor desenvolver-se durante 30 minutos e determinar a absorvância em um espectrofotômetro a 670 nm, com 2 nm de fenda, utilizando prova branca como referência.

Fazer uma curva padrão de absorvância contra concentração em $\mu\text{g H}_2\text{S/ml}$ por regressão linear.

5. AMOSTRAGEM

No frasco borbulhador, com proteção de luz, adicionar 10,0ml da solução absorvente. Conectar ao conjunto de amostragem e amostrar durante um período máximo de 2 horas.

6. ANÁLISE

Adicionar no frasco absorvedor, 1,5 ml de solução de trabalho (3.3.). Adicionar 1 gota de solução de cloreto férrico. Agitar, transferir a solução para balão volumétrico de 25 ml e adicionar 2,5 ml de solução de hidrogeno fosfato de amônia. Completar o volume com água destilada e deixar em repouso durante 30 minutos. Preparar uma prova branca da mesma maneira, utilizando 10 ml da solução absorvente não exposta. Medir a absorvância a 670 nm com 2 nm de fenda, em um espectrofotômetro. Através da curva de calibração, calcular a quantidade de H_2S presente na solução.

h

7. CÁLCULO

$$C = \frac{c}{v}$$

C = $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de H_2S na atmosfera

c = μg de H_2S amostrado na solução absorvente, obtido a partir do valor da absorbância da curva padrão.

v = volume de ar amostrado em m^3

8. EFEITO DA LUZ E ESTOCAGEM

8.1. O gás sulfídrico em soluções alcalinas é bastante instável devido à rápida oxidação do S^{2-} pelo ar. Assim sendo, a solução de trabalho (3.8.) deve ser cuidadosamente preparada sob atmosfera de nitrogênio. A curva padrão deve ser imediatamente preparada após a diluição da solução padrão concentrada de sulfeto.

8.2. Sulfeto de cádmio sofre oxidação em extensão muito pequena quando borbulha-se oxigênio puro, na ausência de luz. Entretanto, na exposição à luz de um borbulhador contendo sulfeto de cádmio, verificou-se fotodecomposição imediata e variável (3,4)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. Methods of Air Sampling and Analyses - 2^a Edition - APHA Intersociety Committee - American Public Health Association, pg. 676
02. Bui-the-Chuong-Methodes de Dosage du Sulfure D'Hydrogene Dans L'Atmosphere - Note Technique AY n^o 3 - 1963.
03. O'KEEFE, A.E. and G.C. ORTMAN - 1966 - Primary standards for trace gas analysis - Anal. Chem. 38, 760
04. SIU, W. et alli - "Modification to an H₂S Tape Sampler for Increasing Sensitivity and Accuracy in H₂S Sampling" J.A.P.C.A. - 21 (10), 636, 1971.

EQUIPE DE TRABALHO

Claudio Darwin Alonso

Eduardo Marchiori

Jesuino Romano

Carlos Roberto Sachi

Hilton Barbosa Filho

Relatório elaborado por: Jesuino Romano

Eduardo Marchiori

Data Aquis.:

Indic.: DAMAR

Livraria: M. P. XEROX

Preço: Cr\$

Data Tomba: 30-9-87

EMPRÉTIMO DE TÍTULO

BIBLIOTECA	
DEVOLVER EM	DEVOLVER EM

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE
SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

Se este livro não for devolvido dentro do prazo regulamentar, o leitor ficará sujeito às penalidades do regulamento da biblioteca.

O prazo poderá ser prorrogado se não houver pedido para este livro.