

Bogusław Mieczysławski

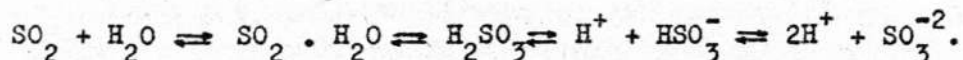
PRZEGLĄD METOD OZNACZANIA TLENKÓW SIARKI  
I MGŁY KWASU SIARKOWEGO

1. M e t o d y o z n a c z a n i a  $SO_2$

Istnieje bogata bibliografia /1-62/ o metodach oznaczania  $SO_2$  i to zarówno dotycząca kontroli składu gazów produkcyjnych, jak i wielkości emisji tych gazów do atmosfery oraz pomiarów zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego. Ta wielość metod oznaczania wynika z dużego zakresu stężeń, w granicach których analizuje się badany gaz, z warunków pomiaru oraz wdrażania do techniki pomiarowej coraz skuteczniejszych sposobów oznaczania  $SO_2$ .

Analizowanie stężeń  $SO_2$  w powietrzu i gazach odlotowych ma istotne znaczenie dla ochrony środowiska. Ze względu na temat niniejszej pracy, jak i obszerne piśmiennictwo związane z nim możliwe jest omówienie wybranych metod oznaczania  $SO_2$  w gazach powstałych z produkcji.

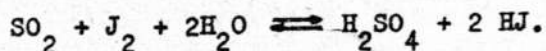
Oznaczanie  $SO_2$  można przeprowadzić po absorpcji gazu w wodzie, przy czym w wyniku reakcji ustala się równowaga /1/



Stan tych równowag zależy przede wszystkim od pH roztworu. Powstały kwas siarkowy jako kwas dwuzasadowy miareczkuje się wodorotlenkiem sodowym, początkowo wobec oranżu metylowego, a następnie wobec fenoloftaleiny /9/. Miareczkowanie wobec fenoloftaleiny można przeprowadzić tylko po nasyceniu roztworu chlorkiem sodowym w celu zmniejszenia hydrolizy lub po dodaniu chlorku barowego dla wytrącenia siarczynów. Bardziej polecanym wskaźnikiem do miareczkowania  $H_2SO_3$  jako kwasu dwuzasadowego jest tymoloftaleina; miareczkowanie można wtedy wykonać bez dodawania NaCl czy  $BaCl_2$ . Podczas miareczkowania  $H_2SO_3$  jako kwasu dwuza-

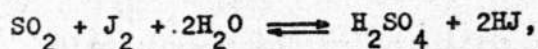
sadowego wobec oranżu metylowego występują trudności w osiągnięciu dokładnych wyników wskutek lotności  $\text{SO}_2$  i jego utleniania pod wpływem powietrza. Z tych względów dogodniej jest oznaczać  $\text{SO}_2$  pośrednio przy użyciu środków utleniających  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_4^{-2}$  lub metod polegających na redukcji  $\text{SO}_2$  do siarkowodoru.

Najczęściej stosowana metoda oznaczania  $\text{SO}_2$  oparta jest na utlenianiu kwasu siarkowego 0,1n roztworem jodu z dodatkiem 25 g KJ na litr /12-16/. Zaletą jodu jest to, że łatwo absorbuje bezwodnik siarkowy, co pozwala na szybsze przeprowadzenie gazu przez płuczki w porównaniu np. z roztworem  $\text{H}_2\text{O}_2$  /17-18/. Wadą roztworu jodu jest wysoka prężność par jodu, co przyczynia się do jego strat w czasie pomiaru i w konsekwencji prowadzi do zawyżenia wyników na rzecz  $\text{SO}_2$ . W celu wyeliminowania tego zjawiska, w przypadku oznaczania  $\text{SO}_2$  w gazach piecowych, Könen /19/ poleca stosować 0,1n roztwór jodu z zawartością około 125 g KJ/l. Większy dodatek KJ obniża prężność par jodu i tym samym zmniejsza jego straty. Zmniejszenie strat jodu można także osiągnąć, stosując układ dwóch płuczek, z których pierwsza zawiera roztwór jodu absorbujący  $\text{SO}_2$ , a druga - roztwór tiosiarczanu sodowego /20/ lub jodku potasowego /21/ dla związania lub rozpuszczenia ulatniającego się jodu. Oznaczanie  $\text{SO}_2$  za pomocą jodu opiera się na reakcji

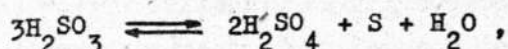


Praktycznie postępuje się w ten sposób, że określoną objętość gazu odlotowego przepuszcza się przez znaną objętość mianowanego roztworu jodu wobec skrobii aż do odbarwienia /22,24/ albo odmiareczkowiec nadmiar utleniacza /12,17,18,25/. W Polsce metoda jodometryczna znajduje powszechne zastosowanie do oznaczenia stężeń  $\text{SO}_2$  w spalinach /26,27/.

Analizowanie gazu opiera się na reakcjach

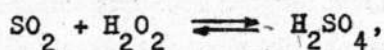


Podczas reakcji  $\text{SO}_2$  z  $\text{J}_2$  tworzy się pewna ilość dwutlenianu. Jeżeli roztwory są niezbyt rozcieńczone, wówczas może również zachodzić reakcja /28/



która jest katalizowana przez HJ. Wymienione reakcje powodują błędy w oznaczaniu  $\text{SO}_2$ . Z tego powodu niektórzy badacze zamiast roztworu jodu stosują inne utleniacze.

Wielu autorów /29-34/ do oznaczania  $\text{SO}_2$  w gazach odlotowych stosuje roztwory wody utlenionej o różnych stężeniach, tj. 3%, 5% i 10%. Podczas reakcji  $\text{SO}_2$  rozpuszczonego w wodzie z nadtlenkiem wodoru tworzy się kwas siarkowy

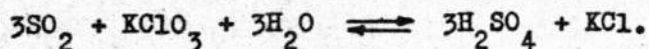


który można miareczkować roztworem NaOH za pomocą oranżu metylowego /31/. Jony siarczanowe miareczkuje się także mianowanym roztworem chlorku barowego /35/ lub nadchloranu baru /36/ wobec tironu jako wskaźnika. Siarczany oznacza się również szybko i dokładnie, miareczkując 0,1n  $\text{Pb}/\text{NO}_3^-/2$  wobec odpowiednich wskaźników /dwufenylokarbazonu, pirydyna -/2-azo-4/, rezorcyny i ditionu/ /37-42/.

Pannetier i Meltzheim /31/ przy analizowaniu  $\text{SO}_2$  stosują nadmiar mianowanego roztworu  $\text{H}_2\text{O}_2$ , który odmiareczkują 0,1n roztworem  $\text{KMnO}_4$ .

Kucenos i współautorzy /23/ zamiast 0,1n roztworu jodu stosują 0,1n roztwór  $\text{KMnO}_4$ . Podobnie używać można roztworu chloraminy /43/,  $\text{KJO}_4$  /28/,  $\text{Br}$  i  $\text{JO}_3^-$  /8/. Niektórzy autorzy /44-48/ do absorpcji dwutlenku siarki stosowali roztwór chloranu potaso-

wego i następnie oznaczali otrzymane jony chlorkowe metodą merkurometryczną /47/ lub jony siarczanowe przez miareczkowanie  $BaCl_2$  wobec czerwieni alizarynowej /48/. Zawartość  $SO_2$  w gazie wylicza się ze stężenia jonów chlorkowych lub siarczanowych w czasie reakcji



Dwutlenek siarki utleniało również za pomocą dwutlenku ołowiu /49,50/. Otrzymany siarczan ołowiany rozpuszczono w węglanie sodu i oznaczono siarczan metodą miareczkową lub wagową.

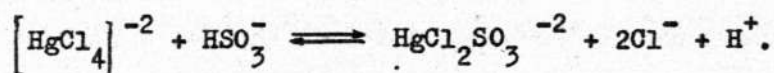
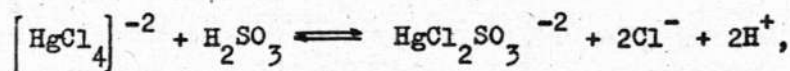
Piewnyj i współpracownicy /51/ opisali kompleksometryczną metodę, w której absorbuje się  $SO_2$  w alkalicznym roztworze  $H_2O_2$  i po zobojętnieniu wytrąca się siarczan octanem ołowiu. Nadmiar odczynnika wytrącającego oznacza się przez miareczkowanie wersejanem po dodaniu buforu octanowego, roztworu skrobi i stałego oranżu ksylenowego.

Metod redukcji jest o wiele mniej niż metod utleniania /8/. Polegają one głównie na redukcji  $SO_2$  do siarkowodoru. Redukcję gazowego  $SO_2$  można przeprowadzić, przepuszczając go wraz ze strumieniem wodoru nad siatką platynową w temperaturze  $600^\circ C$  /52/. Powstający siarkowódór oznacza się, wyzyskując reakcję z molibdenianem, w wyniku której powstaje błękit molibdenowy. Inny sposób redukcji polega na ogrzewaniu próbki z następującą mieszaniną: nikiel Raneya + alkohol izopropylowy + woda /53/. Powstający  $H_2S$  odprowadza się w strumieniu azotu, absorbuje w roztworze  $NaOH$  i miareczkuje roztworem octanu rtęci na drugim stopniu utlenienia z ditizonem jako wskaźnikiem.

W celu oznaczenia  $SO_2$  w powietrzu Stratmann /54/ redukuje gaz do siarkowodoru. Metoda polega na przepuszczeniu powietrza przez rurkę kwarcową wypełnioną silicagelem. Zaabsorbowany  $SO_2$  jest redukowany do  $H_2S$  w laboratorium w temperaturze  $700-900^\circ C$  w strumieniu wodoru na kontakcie platynowym. Z kolei  $H_2S$  absor-

buje się w płuczce z roztworem molibdenianu amonu w kwasie siarkowym. Wytwarzający się błękit molibdenowy jest oznaczany kolorymetrycznie. Zaletą metody jest to, że absorbuje się  $\text{SO}_2$  na stałym absorbencie.

West i Gaeke /10/ zrobili duży krok naprzód, wiążąc gazowy dwutlenek siarki w kompleks z czterochlorortęcianem sodowym, który w obecności pararozaniliny daje związek o barwie czerwono-fioletowej. Zasada oznaczenia polega na tym, że powietrze zawierające  $\text{SO}_2$  przepuszcza się przez roztwór czterochlorortęcianu sodowego  $[\text{Na}_2\text{HgCl}_4]$ , z którym  $\text{SO}_2$  tworzy nielotny kompleks dwuchlorosiarczynortęcianowy /55/:



Kompleks ten - reagując z nadmiarem formaldehydu - tworzy kwas hydroksymetylosulfonowy, który z bezbarwną formą pararozaniliny /chlorowodorek/ daje purpurowo zabarwiony związek stanowiący podstawę kolorymetrycznego oznaczania. Absorpcję otrzymanego barwnego związku mierzy się przy długości fali  $\lambda = 560 \text{ nm}$ .

Metodę tę stosowano z powodzeniem do oznaczania  $\text{SO}_2$  w powietrzu i gazach przemysłowych /56-58/, ponieważ charakteryzuje się ona bardzo dużą czułością, niemniej jednak próbowano ją jeszcze ulepszyć i zmodyfikować. Z postępu uzyskanego w tej dziedzinie należy wymienić zwiększenie trwałości badanego kompleksu przez dodanie roztworu wersanianu sodowego i wyeliminowanie reagowania zanieczyszczeń metali ciężkich z dodawanymi potem odczynnikami - pararozaniliną i formaldehydem /59/. Badano także, które jony przeszkadzają w omawianym oznaczeniu i stwierdzono, że najbardziej niekorzystna jest obecność azotymów, które powodują odbarwienie produktu reakcji pararozaniliny i kwasu hydroksymetylosulfonowego /60/. Ujemne działanie azotymów wyeliminowano,

dodając kwas amidosulfonowy do roztworu absorbentu /61, 62/.

Kündig /68/ oznaczając  $\text{SO}_2$  w spalinach, przepuszcza gaz przez płuczkę ze stężonym  $\text{H}_3\text{PO}_4$  celem absorpcji  $\text{SO}_3$ , a następnie przez dwie płuczki z 1% wodą utlenioną z dodatkiem  $\text{NH}_3$  do pH 9; zawartość w obu płuczkach odparowuje, dodaje alkoholu izopropylenowego, roztworu toronu jako wskaźnika i miareczkuje powstałe, z utlenienia  $\text{SO}_2$ , jony  $\text{SO}_4^{-2}$  automatycznie 0,001n roztworu nadchloranu baru.

Stosowanie w obecnej praktyce klasycznych metod okresowego oznaczania  $\text{SO}_2$  w gazach wynika z braku wystarczająco jeszcze czułych i pewnych analizatorów do ciągłego oznaczania  $\text{SO}_2$ . Obecnie produkowane przyrządy są drogie, wymagają troskliwej obsługi i są wrażliwe na wpływ innych zanieczyszczeń. W obecnym stanie techniki pomiarowej nie nadają się jeszcze do powszechnego i masowego zastosowania /4/.

## 2. Metody oznaczania $\text{SO}_2$ obok $\text{SO}_3$ i mgły $\text{H}_2\text{SO}_4$

W piśmiennictwie nie spotyka się informacji na temat metod analizy  $\text{SO}_2$  obok  $\text{SO}_3$  i mgły kwasu siarkowego. Oznaczanie w gazach przemysłowych zawartości mgły  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , chociaż związane z oznaczaniem  $\text{SO}_3$ , w czasopismach zwykle omawiane jest oddzielnie. Niektóre z cytowanych przepisów oznaczania  $\text{SO}_3$  obejmują również całkowitą zawartość  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w postaci mgły i kropel, inne uwzględniają tylko częściową zawartość mgły  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zaabsorbowanej w warunkach pomiaru. Oddzielnie traktowane są również metody oznaczania mieszanin  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ . Dużo materiału na ten temat podaje M. Ozakis-Sulikowska /11/.

Metody analizy mieszaniny  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$  opierają się przeważnie na rozdzieleniu obu bezwodników przez absorpcję  $\text{SO}_3$  na adsorbentach stałych lub absorpcję w odpowiednich roztworach.

Innych wariantem analizy jest sposób polegający na oznaczaniu sumy bezwodników  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$  po uprzednim utlenieniu /oznaczeniu/  $\text{SO}_2$  lub redukcji  $\text{SO}_3$  do  $\text{SO}_2$ .

Oznaczanie mgły  $\text{H}_2\text{SO}_4$  polega na absorpcji na tamponach waty /63/, ligniny /6/, waty szklanej /64/ i azbestu /66/. Po obmyciu absorbenta w zlewce, jony  $\text{SO}_4^{2-}$  miareczkuje się 0,1n roztworem jodu, a następnie 0,1n roztworem NaOH wobec czerwieni metylowej lub fenoloftaleiny.

Mgłę kwasu można także oznaczyć w spirali Amelina. Przyrząd jest naczyniem cylindrycznym o średnicy 20-25 mm, w którym do jednego końca naczynia wtopiono sondę do pobierania gazu. Wewnątrz naczynia znajduje się spirala składająca się z 10 zwojów o  $\varnothing$  1,2 - 1,8 mm. Przyrząd umieszcza się w przewodzie gazociągu naprzeciw kierunku gazu. Przy poborze próbki gazu za pomocą pompki cząsteczki mgły  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na skutek działania siły odśrodkowej osadzają się na ściankach spirali. Stężenie wylanego kwasu określa się przez miareczkowanie 0,5n roztworem ługu wobec czerwieni metylowej lub nefelometrycznie przy użyciu chlorku barowego.

Z innych metod przemysłowych należy wymienić sposób absorpcji mgieł  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na płytkach porowatych /65,69/. Po wymyciu filtrów zawartość oznacza się nefelometrycznie lub alkalimetrycznie.

Oznaczenie  $\text{SO}_3$  i mgieł  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /63,70/ polega na adsorpcji tych związków w suchym chlorku sodowym. Po rozpuszczeniu zawartości naczynka z NaCl w wodzie oznacza się siarczan metodą kompleksometryczną. W części roztworu po usunięciu węglanów wytrąca się mianowanym roztworem chlorku barowego siarczanu baru. Nadmiar  $\text{BaCl}_2$  odmiareczkuje się roztworem wersenianu sodowego wobec kwaśnego granatu chromowego w środowisku buforu amonowego.

Oddzielenie i sumaryczne oznaczenie  $\text{SO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w obecności  $\text{SO}_2$  oparte jest na różnych reakcjach zachodzących między  $\text{SO}_3$  z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  z suchym chlorkiem sodu.  $\text{SO}_2$  nie reaguje z suchym NaCl



Podczas rozpuszczania w wodzie zachodzi reakcja



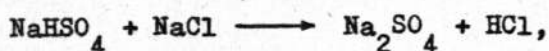
W roztworze znajduje się:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$  i  $\text{NaCl}$ .

Po miareczkowaniu mamy



Chlorowódór ulatnia się ze środowiska i absorbowany jest w wodzie. Zawartość jego oznaczyć można, miareczkując roztworem azotanem srebra.

Częściowo zachodzi reakcja



która wpływa na podwyższenie wyników oznaczeń kwasu siarkowego o 3-4% /względnych/.

Z metod adsorpcyjnych wymienić należy jeszcze rozdzielanie  $\text{SO}_3$  od  $\text{SO}_2$  na filtrach z waty /71/ lub azbestu zawierającego do 10% wilgoci /66/. Za filtrem z azbestem znajduje się płuczka z roztworem jodu. W roztworze po wymyciu filtra wodą oznacza się najpierw zawartość częściowo zaadsorbowanego  $\text{SO}_2$  przez miareczkowanie jodem, a następnie wagowo lub alkalimetrycznie określa się zawartość  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . W celu oznaczenia  $\text{SO}_2$  zawartość płuczki z 0,1n roztworem jodu miareczkuje się 0,1n roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  wobec skrobi. Do ilości jodu zużytego w płuczce dodaje się ilość jodu zużytego na odmiareczkowanie  $\text{SO}_2$  na filtrze azbestowym.

Zamiast z filtrów z waty lub azbestu stosować można drobno sproszkowaną sól kuchenną /70/. Po przepuszczeniu mieszaniny ga-

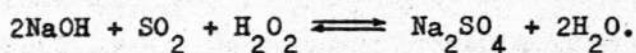


zów zawartość adsorbentu rozpuszcza się w wodzie.  $H_2SO_4$ , który powstaje na skutek hydrolizy  $NaCl \cdot SO_3$ , odmiareczkuje się 0,1n roztworem NaOH.

Absorpcyjne metody oddzielania  $SO_3$  od  $SO_2$  zostały opracowane przez Corbetta /72,73/, Fletchera /74,75/ i Flinta /76/. Polegają one przeważnie na wymywaniu w wodzie z dodatkiem inhibitora reakcji utleniania. Inhibitorem reakcji utleniania  $SO_2$  do  $SO_3$  może być alkohol izopropylowy, etylowy, gliceryna, formaldehyd /77/, kwas fosforowy /68/ i inne związki.

W roztworach zachodzi absorpcja  $SO_3$  i częściowo  $SO_2$ , jednak bez utleniania do  $SO_3$ . Gazy po absorpcji w wodzie z inhibitorem przechodzą do następnej płuczki zawierającej roztwór jodu /12-16, 19, 21/ lub wody utlenionej /29-34/. Zawartość  $SO_3$  i  $SO_2$  w poszczególnych płuczkach oznacza się metodami wagowymi /78/, objętościowymi /35/, kolorymetrycznymi /78/, nefelometrycznymi /69/.

Seidman /35/ do absorpcyjnego oddzielania  $SO_3$  od  $SO_2$  w gazach odlotowych używa trzech płuczek z 80% roztworem alkoholu izopropylowego, chłodzonych lodem. Część roztworu miareczkuje 0,01n  $BaCl_2$  wobec toromu do różowego zabarwienia. Sumę  $SO_3$  i  $SO_2$  oznacza się po absorpcji gazu w dwu płuczkach z 3% roztworem  $H_2O_2$  i 0,2n NaOH według reakcji



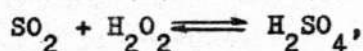
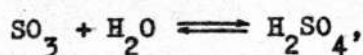
W roztworze siarczanu oznacza się w opisany wyżej sposób, ale po oddzieleniu jonów Na za pomocą kolumny wypełnionej jonitem Dowex 50.

Radmacher /78/ postępuje w analogiczny sposób z tą różnicą, że do płuczki z 90 ml 80% alkoholu izopropylowego dodaje 10 ml stężonego HCl. W następnych dwu płuczkach znajduje się 15% roztwór  $H_2O_2$ . Po przepuszczeniu gazu zawartość  $H_2SO_4$  w pierwszej

płuczce odpowiada ilości  $\text{SO}_3$ , a w dwóch następnych ilości  $\text{SO}_2$ . Powstały w roztworach  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oznacza się metodą wagową w postaci  $\text{BaSO}_4$ .

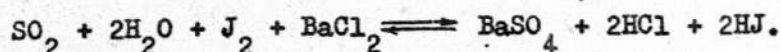
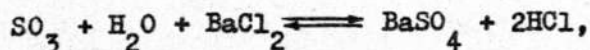
Fielder i Morgan /79/ do oznaczania  $\text{SO}_3$  w gazach odlotowych obok  $\text{SO}_2$  stosują również izopropanol z wodą w stosunku 1:4. Jony  $\text{SO}_4^{2-}$  miareczkuje 0,005n  $\text{Ba}/\text{ClO}_4/2$  wobec toromu jako wskaźnika lub w razie niewielkiej ich ilości miareczkuje 0,0005n  $\text{Ba}/\text{ClO}_4/2$  i fotometruje przy absorpcji 550 nm.

Metody równoczesnego oznaczania  $\text{SO}_3$  obok  $\text{SO}_2$  w gazach opierają się na reakcjach



Z określonego przez miareczkowanie zużycia czynnika utleniającego o znanym mianie oblicza się  $\text{SO}_2$ . Następnie przez miareczkowanie 0,1n roztworem  $\text{NaOH}$  lub  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  określa się sumę  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ , tj. ogólną kwasowość roztworu. Miareczkowanie przeprowadza się wobec wskaźników: czerwieni metylowej, oranżu metylowego względnie czerwieni metylowej i błękitu metylenowego /11/.

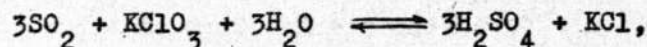
Jedną z ciekawszych metod oznaczania  $\text{SO}_3$  i  $\text{SO}_2$  w mieszaninach gazowych /24/ polega na absorpcji  $\text{SO}_2$  w wodnym roztworze jodu i chlorku barowego. W obecności dwutlenku siarki i trójtlenku siarki w roztworze tym przebiegają reakcje



W tym układzie mieszaninę gazową przepuszcza się do momentu odbarwienia się jodu w płuczce, co umożliwia oznaczenie  $\text{SO}_2$ . Z oznaczeń całkowitej kwasowości roztworu absorpcyjnego obli-

czyć można jednocześnie zawartość  $\text{SO}_3$ .

Kulberg i współautorzy /47/ stosują absorpcję  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$  w roztworze chloranu potasu w myśl reakcji



Z ilości chlorków oznaczonych merkurometrycznie oblicza się zawartość  $\text{SO}_2$ . Ogólna kwasowość odpowiada sumie  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ .

Hissink /65/ podał ciekawe rozwiązanie aparaturowe do oznaczania  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$  w gazach. Gaz pobiera się przez płuczkę ogrzaną powyżej punktu rosy do temperatury 200-250°C.

W naczyniu z filtrem G4 absorbuje się  $\text{SO}_3$  po oziębieniu gazu do 40-60°C. W płuczce z wodą utlenioną absorbuje się  $\text{SO}_2$  po wysuszeniu na silicagelu. Po wymyciu filtra miareczkuje się 0,01n NaOH zawartość  $\text{H}_2\text{SO}_4$  odpowiadającą ilości  $\text{SO}_3$ . Wynik miareczkowania 0,1n NaOH roztworu w płuczce z  $\text{H}_2\text{O}_2$  odpowiada zawartości  $\text{SO}_2$ .

Absorpcja  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$  w 3% roztworze  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a następnie kondensacja mgły  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w spirali umożliwia oznaczenie ogólnej kwasowości gazów /80/.

Wydaje się, że metody jednoczesnego oznaczania mieszaniny  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$  są prostsze i nie są obciążone dodatkowymi błędami powstającymi podczas ich absorpcyjnego rozdzielania.

B i b l i o g r a f i a

- [1] Falk M. i Giguère P.A., *Can.J.Chem.* 36, 1121, 1958.
- [2] Praca zbiorowa, Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym, t.III, Analiza produktów nieorganicznych, PWT W-wa 1955.
- [3] Waszak S., Wacławik J., Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym, t.II, Analiza gazów, PWT Warszawa, 1956.
- [4] Paluch J., Szynoradzki Z., *Metodyka pomiarów zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, II Metody oznaczania SO<sub>2</sub>*, PAN Wrocław, Warszawa, Kraków 1969.
- [5] Żytkowa A.S., *Niektóre metody wykrywania i oznaczania gazów i par trujących w powietrzu*, ZUS Warszawa 1949.
- [6] Aleksiejewa M.W., Andronow E.B., Gurwic S.S., Żytkowa A.S., *Oznaczanie szkodliwych substancji w powietrzu zakładów pracy*, PZWL Warszawa 1951.
- [7] Kobyłecka J. i Cygański A., *Wiadomości chemiczne*, 28, 379 1974.
- [8] Kobyłecka J. i Cygański A., *Wiadomości chemiczne*, 28, 319, 1974.
- [9] Stuczyński M., *Analiza ilościowa i techniczna, t.I*, PWT Warszawa 1957.
- [10] West P.W., Gaeke G.C., *Anal. Chem.*, 28, 1816, 1956.
- [11] Czakis-Sulikowska M., *Chemia Analityczna*, 7, 545, 1962.
- [12] Schmidt E., *Papier Fabrikant*, 23, 229, 1925.
- [13] Raschig F., *Z.angew.chem.* 17, 235, 1904.
- [14] Berl-Lunge, *Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, t.I*, Berlin 1932.
- [15] Burienin M.A., *Bum.prom.*, 8, 9 1958.
- [16] Kucienos W.D., *Sp.tr.Charkowsk. wiet. in-ta.*, 23, 142 1957.
- [17] Pannetier G., Meltzheim C., *Chim.Anal.*, 39, 142 1957.
- [18] Pannetier G., Meltzheim C., Sicard A., *Bull.Soc.Chim. /France/* 455, 1956.
- [19] Könen H., *Papier*, 8, 90, 1954.
- [20] Kitano Y. i Takakuwa H., *Japan Analyst*, 3, 7, 1954.
- [21] Burroughs L.F. i Sparkes A.H., *Analyst*, 88, 304, 1963.

- [22] Schepp R., Schiel K., Papier Fabrikant, 29, 761, 1931.
- [23] Kucenos W.D., Błoch S.J., Gołobniczyj W.P., Sb.tr. Charkowsk, wiet. in-ta., 23, 327, 1958.
- [24] Flana Eichberg E., Inform.Quim Anal., 13, 135, 1959.
- [25] Schepp R., Papier Fabrikant, 36, 178, 1938.
- [26] Andrzejewski R., Paluch J., Tymczasowa instrukcja w sprawie oznaczania dwutlenku siarki w przewodach, zalecana przez kierowników resortów do stosowania podległym jednostkom PAN - Zabrze.
- [27] Szpetman Zb., Oznaczanie dwutlenku siarki w spalinach oraz wyznaczanie współzależności metody pomiarowej i obliczeniowej, Gliwice 1968.
- [28] Lal. K., Kushik R.L., J.Sci. and Ind.Res., BC 18, B441, 1959.
- [29] Błażennowa A., Ilinskaja A., Rapaport F., Analiz gazow w chemiczeskoj promyszlennosti, Moskwa, 1954.
- [30] Szymański J., Zieliński J., Przegl. Papieru, 14, 279, 1958.
- [31] Pannetier G., Meltzheim, Bull. Soc. Chim. /France/. 1186, 1955.
- [32] Janson H., Flamme of Thermique, 8, 11, 1955.
- [33] Flis I.E., Tumanowa T.A., Zaw. Lab. 26, 943, 1960.
- [34] Bukała M., Burczyk B., Witek S., Przegl.Papieru, 17, 99, 1961.
- [35] Seidman E.B., Anal.Chem., 30, 1680, 1958.
- [36] Kündig S., Chemische Rundschau, 18, 5, 123, 1965.
- [37] Puschel R., Lassner S., Reiser P.L., Z.anal.chem., 166, 401, 1959.
- [38] Badrinás A., Inform.Quim.Analit., 13, 176, 1959.
- [39] Budienskiy O.B., Zaw.Łab., 26, 50, 1960.
- [40] Nieczuporienko G.N., Hidrochim materiały, 29, 211, 1959.
- [41] Sporek E.F., Anal.Chem., 30, 1032, 1958.
- [42] Rjazanow B.A., Naucz.n.tr.Mosk. tiechnoł.in-ta legkoj prom - sti, 16, 62, 1960.
- [43] Borišek R., Papir a celuloza, 9, 108, 1954.
- [44] Czertkow B.A. i Fuklina D.L., Piepłoenergietyka, 87, 1958; wg Anal.Abstr., 6, 4369, 1959.

- [45] Bychowska M.S., Ginzburg O.L. i Uhalizowa O.D., Metody opriedielenia wrednych wieszczestw w wozduchu, Moskwa, 97, 1966.
- [46] Toennies G. i Bakay B., Anal. Chem., 25, 60, 1953.
- [47] Kublerg L.M., Frumina N.S. i Sziszkina N.N., Zaw. Lab., 20, 665, 1954.
- [48] Ceausescu D., Revta. Chim., 1965, 16, 165; wg Anal. Abstr., 13, 3848, 1966.
- [49] Raymer A.C., J. Air Pollut. Control. Assoc., 16, 418, 1966.
- [50] Wyszynska H. i Kosiński K., Roczn. Zakł. Hig., 13, 377, 1962.
- [51] Piewnyj N.I., Fioletowa Z.A., Zicharena W.J. i Kuwaldina N.N., Zaw. Lab., 36, 666, 1970.
- [52] Ixfeld H., Trib. CEBEDEAU, 1970, 23, 477; wg Anal. Abstr., 21, 3022, 1971.
- [53] Fensom A., Roberts N. i Duff G.M.S., Analyst., 96, 186, 1971.
- [54] Stratmann H., Mikrochim. Acta, 41, 668, 1954.
- [55] Naumann R.V., West P.W., Tron F. i Gaeke G.C. ibid., 32, 1307, 1960.
- [56] Grance G., Gradke W. i Nagel H., Staub, 25, 525, 1965.
- [57] Buck M. i Gies H., ibid., 26, 379, 1966.
- [58] Steinke J.Z., Anal. Chem., 244, 253, 1969.
- [59] Scaringelli F.P., Elters L., Norris D. i Hochheiser S., Anal. Chem., 42, 1818, 1970.
- [60] Doklādalowa J. i Machova J., Chem. Techn., Berl., 19, 702, 1967.
- [61] West P.W. i Ordoveza F., Anal. Chem., 34, 1324, 1962.
- [62] Scaringelli F.P., Salzman B.E. i Frey S.A., ibid., 39, 1709, 1967.
- [63] Kielman F.N., Bruckus K.B., Cazerowicz B.Ch., Metody analiza pri kontroliie proizvodstva siernej kisłoty i fosfornych udobrenii, Moskwa 1965.
- [64] Patton W.P., Brink J.A., Jr. J. of the Air Pollution Control Association 13, 4, 162, 1963.
- [65] Hissink M., Chem. Weekbl., wg Fres. Z. f. anal. chem. 198, 3, 1963.
- [66] Sieber R., Papier Fabrikant, 13, 209, 1925.
- [67] Amelin A.G., Powstanie mgły przez kondensację pary. WNT Warszawa 1968.

- [68] Kündig S., Chemische Rundschau, 18, 5, 123, 1965.
- [69] Fiedler R.S., Jackson P.J., Raask E., Anal. Abstracts., 7, 4371, 1960.
- [70] Sprawocznik bumażnika tiechnologa, Moskwa 1955.
- [71] Gille H., Z.angew.chem., 39, 401, 1926.
- [72] Corbett P.F., J.Soc.Chem.Ind., 67, 227, 1948.
- [73] Corbett P.F., J.Inst.Fuel, 24, 247, 1951.
- [74] Fletcher A.W., Chem.Ind. 777, 1954.
- [75] Fletcher A.W., Chem.Ind. 303, 1956.
- [76] Flint D.J., Soc.Chem.Ind., 67, 2, 1948.
- [77] Wicker K., Brennstoff - Warme - Kraft, 12, 449, 1960.
- [78] Radmacher W., Hadicke K., Staub 18, 6, 1958.
- [79] Fielder R.S., Morgan C.H., Anal.Chem.Acta, 23, 538, 1960,  
wg Fres. Z.f.anal.chem. 198, 3, 1963.
- [80] Goksyr H., Rosz K., Anal.Abstracts. 9, 5142, 1962.