

00

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A
09 .
B
50

STATION VOOR DE GROENTEN- EN FRUITTEELT ONDER GLAS,
TE NAALDWIJK.

De Bepaling van CO₂ in lucht.

door:

P.A.v.an Dijk,

S.S.de Bes.

11
69
13
50

09133 +09223
~~233~~
Hamburg 1972
5146

De bepaling van CO₂ in lucht.

Inhoud.	pag.
Inleiding	1
Principe	1
Onderzoek	1
Bijlagen (1, 2 en 3)	

Researchlab
mei 1972
S.S. de Bes
P.A. van Dijk.

De bepaling van CO₂ in lucht.

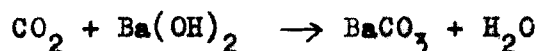
Inleiding:

Op verzoek van Ir. N. van Berkel werd getracht CO₂ te bepalen in luchtmonsters. Deze monsters werden genomen van de afgassen uit het rookkanaal van een gasbrander.

Deze bepaling werd door ons nog nimmer uitgevoerd. Derhalve was er ook geen bruikbaar voorschrift voorhanden. Via het "Instituut voor Gezondheidstechniek TNO" kwamen we in het bezit van een Engels voorschrift. (zie bijlage 1) Getracht werd uitgaande van het in dit voorschrift beschreven principe een eigen werkmethode op te stellen.

Principe:

De monstername kan het best geschieden in een infuusfles van 1 liter. Hierin wordt een oplossing van Ba(OH)₂ gebracht. Het aanwezige CO₂ reageert hiermede volgens:



Overmaat Ba(OH)₂ wordt met HCl teruggetitreerd.

Onderzoek:

De te bepalen CO₂-concentraties kunnen sterk variëren. Buitenlucht bevat ca. 0.03 vol % maar afgassen van de brander kunnen wel 10 vol % CO₂ bevatten. Het is dus niet mogelijk om al deze gehalten met één methode te bepalen. Vooraf dient de orde van grootte bekend te zijn of in een proefmonster bepaald te worden.

De monstername kan plaatsvinden door de te analyseren lucht in een infuusfles met bekende inhoud (in hele ml) te leiden. Hierbij dient er op te worden gelet, dat de inhoud van de fles droog is en blijft. De flessen moeten goed gesloten blijven na de monstername.

Het doseren van de bariumhydroxyde oplossing kan het best worden uitgevoerd m.b.v. een injectiespuit. Hiermede kan men de gewenste hoeveelheid redelijk nauwkeurig doseren. Het verdient echter aanbeveling een vergelijking te maken tussen pipetteren en injecteren door bijv. 10.0 ml Ba(OH)₂ te pipetteren en 10 ml Ba(OH)₂ te injecteren in een bekerglasje. Beide hoeveelheden titreren met HCl en het verbruik te vergelijken. Bij eventuele ontoelaatbare verschillen zal men de instelling van de injectiespuit zodanig moeten kiezen, dat goede overeenstemming gevonden wordt.

Na enige oefening zal dit geen grote problemen geven.

Het schudden van de monsters na het injekteren van de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -oplossing moet plaatsvinden op een zodanige wijze, dat de geïnjecteerde vloeistof tijdens het schudden zo veel mogelijk de gehele fles bevochtigt. Dit is o.a. mogelijk door met de hand te schudden of op een schudmachine, waarop de fles "overdwars" t.o.v. de schudrichting is geplaatst.

Na het schudden mag de fles worden geopend om een hoeveelheid te pipetteren, direkt daarna moet de fles weer worden gesloten om CO_2 -absorptie uit de omgeving te voorkomen. Tijdens de titratie met HCl moet er voor worden gezorgd dat zo min mogelijk CO_2 in aanraking kan komen met de te titreren vloeistof. Een magneetroerder kan hierbij een goede hulp zijn. De titratie wordt dan uitgevoerd in een bekerglaasje dat kan worden afgesloten met een horlogeglas, terwijl de buretpunt (van de Metrohm zuigerburet) in de oplossing steekt. Vooral ademhalingslucht kan veel CO_2 bevatten!

Het verschil in zuurverbruik tussen de titraties van de blanco en het monster correspondeert met het CO_2 -gehalte. Wanneer dit wordt uitgedrukt in mmol CO_2 per flesinhoud, kunnen we gemakkelijk op volume-procenten komen. Hiervoor zijn echter een aantal gegevens noodzakelijk, zoals; temperatuur, druk (barometerstand), waterdampspanning in de fles, het volume van de fles. Kortom uit deze gegevens kan het normaalvolume worden berekend van het luchtmonster in de fles. Daar het vrij moeilijk is om de spanning te meten in de gesloten fles, kan worden volstaan met de barometerstand en de temperatuur van de lucht tijdens de monstername waar te nemen, zodat omrekening naar 0°C en 760 mm Hg mogelijk wordt.

Het volume van de fles kan worden bepaald door deze geheel te vullen met ged.water en hiervan het volume te bepalen d.m.v. wegen of afpassen van het volume. De uitzetting van de fles kan worden verwaarloosd.

In een aantal monsters werd reeds CO_2 bepaald volgens bovenstaand principe (zie bijlage 3). Vooraf werd geschat dat ca. 1 % CO_2 aanwezig zou zijn. Gebruikt werden flessen van 1 liter. (1170 ml).

Uit deze gegevens kan worden berekend welke hoeveelheden $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en HCl nodig zijn om een goede analyse uit te voeren:

1 vol % CO_2 in 1 liter $\frac{0.01}{22.4}$ mmol $\text{CO}_2 \sim 0.45$ mmol CO_2 .

Injekteren met 50 ml $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.05 N 2.5 mval = 1.25 mmol - 0.45 mmol CO_2 = 0.80 mmol = 1.60 mval $\text{Ba}(\text{OH})_2$ per 50 ml ~ 0.03 N.

Hiervan 10 ml titreren met HCl 0.025 N.

Uiteraard wordt voor andere CO₂-percentages andere hoeveelheden Ba(OH)₂ en HCl gebruikt. De berekening kan echter altijd volgens dit voorbeeld worden uitgevoerd.

Een algemeen voorschrift werd opgesteld aan de hand van bijlage 1 en het bovenstaande. Dit voorschrift is opgenomen als bijlage 2 in dit verslag.

Researchlab
mei 1972.
S.S. de Bes.

Copie uit

The analysis of air pollutants from W. Le. the

a large number of people. The symptoms are feebleness (sickness), to which especially odor and exhalation contribute. An adult person at rest exhales about 300 liter air/hr, the exhaled air containing 4-5% CO₂. In automobile exhaust 7-13 vol. % CO₂ are present.

The outlet of combustion gases is dangerous not because of the accumulation of CO₂ but because of the presence of carbon monoxide which is much more toxic.

In the plant kingdom CO₂-rich air (below 1%) is not harmful but leads to increased assimilation and hence to an increase in the growth rate. For this reason CO₂-rich air is sometimes introduced into the soil as a fertilizer to enhance vegetation.

Removal of carbon dioxide from industrial and other waste gases in order to reduce air pollution is of no interest. On the other hand, numerous methods for isolating CO₂ for its further utilization are described in the literature.

In living spaces of limited size, for example, in submarines or manned satellites, the removal of exhaled carbon dioxide is important. The same applies to the regeneration of respiratory air cycled through the oxygen respirators.

*Determination of the CO₂-level**5.7.1.2 Survey of procedures*

The approximate determination of the CO₂-concentration in the MAK-range can be readily performed with the gas-detection devices of the firm Dräger or Auer (see page 56). The Dräger tube 0.1a records 0.1-1 vol. % for 5 strokes of the pump and 0.5-5 vol. % for 1 pump stroke.

CO₂ is accurately determined by acid-base titration. The relatively high CO₂-level in atmospheric air makes it possible to use a moderate sample volume in easy-to-handle sampling vessels (e.g., 1-2 liter) and to determine the CO₂-content with titrated alkali (e.g., 0.01 N Ba(OH)₂). With all precautions taken the reproducibility is $\pm 1\%$.

When in the flow procedure larger samples are to be processed, the inertia of CO₂-absorption in aqueous hydroxides, must be taken into account. Here, absorption in fritted scrubbers is quite convenient after introducing butanol (foaming agent).

Instead of aqueous hydroxides the much more rapidly absorbing nonaqueous alkali solutions can also be used for the determination of CO₂. A disadvantage, however, is the extreme sensitivity to CO₂ in the ambient air.

Very small sample volumes, for example, for biological studies, can be statically determined by a very sensitive colorimetric procedure based on the decolorization of a phenolphthalein solution previously made alkaline. For the same purpose gas-chromatographic methods (see page 94) have been developed. For flow procedures a small absorption device for 0.5 ml absorption lye (longer residence time) is available.

The continuous automatic determination can be carried out both by relative conductometry and IR absorption.

5.7.1.3 Determination of the CO₂-content by shaking a metered air sample

This method, which is still being used, was developed in essence by Pettenkofer. In the modification of Treadwell [254] a dry 5-liter flask, whose volume was determined by weighing with water, is filled with the air sample by means of a bellows. One hundred ml of approximately 0.025 N Ba(OH)₂ are added, the flask is sealed and shaken for about 15 min. The turbid liquid is rapidly transferred into a dry flask. Twenty-five ml of this solution are withdrawn with a pipette and several drops of 1% phenolphthalein in ethanol are added. The solution is titrated very slowly with hydrochloric acid (see below) and continuously stirred until the solution becomes clear. The flask must be protected against respiratory air.

The titrating agent is obtained by diluting 224.6 ml 0.1 N HCl to 1 liter with CO₂-free water. One ml is equivalent to 0.25 ml CO₂ at NTP.

$$\text{Vol. } \% \text{ CO}_2 = \frac{1000(N-n)}{V_0}$$

N = ml HCl used for titrating 25.00 ml Ba(OH)₂ until the titer is established

$$V_0 = \frac{(V-100) \cdot (B-w) \cdot 273}{760 \cdot (273+t)}$$

n = ml HCl in the titration of Ba(OH)₂ shaken with air

Hesse used 0.01 N oxalic acid instead of HCl.

Modification according to Wagner

Wagner [259] treated the air sample in a 1-liter flask, whose volume was determined by weighing with water. The air sample is shaken with 25 ml 0.01 N Ba(OH)₂ for 30 min on a vibrating shelf, 0.01 N oxalic acid is added directly from the burette into the flask and the solution is titrated until it becomes colorless. The flask should be made of Jena glass and must be boiled with water before use. During titration and the determination of the blank, CO₂-free air or a nitrogen stream must be passed through the flask.

Oxalic acid: 1.2605 g (COOH)₂ · 2H₂O are diluted in a nitrogen atmosphere with CO₂-free water to 2 liter.

Ba(OH)₂ solution: 1.720 g barium hydroxide are mixed with 0.4 g BaCl₂ and diluted to 1 liter with water. The storage flask and pipette are kept free of CO₂ with soda lime. The titer is determined with 100.0 ml Ba(OH)₂ against oxalic acid in a flask flushed with CO₂-free air. When no CO₂ is present, the color change produced by 1 drop (± 1 rel. %) is sharp.

$$\text{Vol. } \% \text{ CO}_2 = \frac{\text{ml} \cdot 0.1113 \cdot 100}{V_0}$$

CO₂-determination in a flowing air sample

Since dissolution of CO₂ in aqueous alkalis from the gas phase takes a comparatively

259) 2. aerosol forschung 2 (1953) 422

CO₂ - BEPALING IN LUCHT.

De monsters worden genomen in schone droge infuusflessen met bekend volume. Tevens kan temperatuur en druk van de lucht worden gemeten tijdens de monsternamen.

CO₂ - bepaling. (Voor gehalten tot 1 vol-% CO₂).

Apparatuur:

- infuusflessen, ca. 1 liter
- injektiespuit, 20 ml
- schudmachine, merk Gerhard
- buret, Metrohm zuigerburet 10 ml, afleesbaar op 0.01 ml nauwkeurig
- magneetroerder, elektrisch of d.m.v. waterstraal aangedreven.
- bekerglaasjes, 100 ml
- horlogeglasjes, passend op bekers van 100 ml.

Reagentia:

- bariumhydroxyde; 0.05 N;
Los op 7.89 gram Ba(OH)₂.8 H₂O p.a. op tot 1 liter in CO₂-vrij water.
- fenolftaleïne; 1 %;
Los op 1 gram fenolftaleïne in 100 ml ged. ethanol.
- HCl; 1 N
80 ml HCl gec. p.a. verdunnen tot 1 liter met ged. water.
- HCl; 0.025 N
25 ml HCl 1 N verdunnen tot 1.0 liter met ged. water.
Deze oplossing stellen op borax t.o.v. methylrood.

Uitvoering van de analyse:

Injekter zo nauwkeurig mogelijk 50 ml Ba(OH)₂-oplossing in het luchtmonster. Schud op schudmachine minimaal 15 minuten.
Pipetteer 10.0 ml in bekerglasje van 100 ml. Voeg toe 1 à 2 druppels f.f. en titreer met HCl tot kleurloos. Buret punt in de vloeistof en om CO₂ uit te sluiten bekerglasje afdekken met horlogeglas. Roeren m.b.v. magneetroerder. Tevens 10.0 ml van de Ba(OH)₂-oplossing op identieke wijze titreren.

N.B. Bij belangrijk afwijkende CO₂-concentraties dienen de hoeveelheden en/of concentraties Ba(OH)₂ en HCl te worden aangepast.

Berekening:

$$(1) (V_b - V_m) \times \frac{I}{P} \times t \text{ HCl} \times \frac{1}{2} = (A) \text{ mmol CO}_2 \text{ in bewerking}$$

waarin: V_b = ml HCl getitreerd voor Ba(OH)_2 -opl.

V_m = ml HCl getitreerd voor monster.

P = ml gepipetteerd voor Ba(OH)_2 en monster.

I = ml geïnjecteerd in infuusfles.

$t \text{ HCl}$ = titer HCl.

Om de hoeveelheid CO_2 uit te drukken in een volume percentage kan worden gebruikt:

$$(2) A \times 22.4 \times \frac{100}{V_o} = \text{vol-\% CO}_2$$

waarin: A = mmol CO_2 in bewerking

V_o = volume (ml) lucht bij 0°C en 760 mm Hg.

V_o is als volgt te berekenen:

$$(3) V_o = \frac{V_f \times B \times 273}{(273+t) \times 760}$$

waarin: V_f = volume (ml) infuusfles.

B = barometerstand tijdens sluiten van de fles. (monstername)

t = temperatuur tijdens sluiten van de fles. (monstername).

Luchtonderzoek
 Opdrachtgever: Ir. N. v. Berkel.
 Datum: 28-4-'72.

Op verzoek werd CO_2 bepaald in een aantal luchtmonsters.
 Deze monsters werden aangevoerd in z.g. infuusflessen van
 1 liter. Het bleek echter dat deze flessen + 1170 ml
 ged. H_2O konden bevatten.

Resultaten:

Merk.	aantal mmol CO_2 /per fles	vol.% CO_2 (fles 1170 ml)
7 uur	0.028	0.05
8 uur	0.094	0.18
9 uur	0.244	0.47
10 uur	0.049	0.09
11 uur	0.060	0.11
12 uur	0.066	0.13
13 uur	0.110	0.21
14 uur	0.161	0.31
15 uur	0.217	0.42
15.45 - 16,00 uur	0.102	0.20

Researchlab.

mei 1972.

S.S. de Bes.