ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1969
Seria: INŻYNIERIA SANITARNA z. 13 Nr kol. 242

HALINA SIEKIERZYŃSKA, JANINA CZENCZEK
Katedra Techniki Sanitarnej

OZNACZANIE OZONU W OBECNOŚCI DWUTLENKU AZOTU

Ozon występujący w powietrzu atmosferycznym pochodzi z fotochemicznych reakcji tlenu i dwutlenku azotu. Wyższe od normalnych stężenia ozonu powstają w zanieczyszczonym powietrzu miejskim pod wpływem reakcji fotochemicznych pomiędzy składnikami spalin samochodowych: węglowodorami i dwutlenkiem azotu. Przy przeciętnym zanieczszczeniu powietrza miejskiego, stężenie ozonu waha się w granicach od 0,0004 do 0,0006 mg/l [1].

Źródłem ozonu w pomieszczeniach przemysłowych są przede wszystkim procesy związane z iskrzeniem łuku elektrycznego, cichymi wyładowaniami elektrycznymi i promieniowaniem Roentgena. Szkodliwość ozonu na ustrój człowieka charakteryzuje tablica 1 [2]. Maksy-

Tablica 1c

Działanie ozonu na organizm ludzki

Stężenie O_3 mg/l	Działanie na ludzi
0,00002 - 0,00033	próg pobudliwości powonienia
0,0002	podrażnienie śluzówek nosa i gardła
0,001 - 0,002	zaburzenia oddychania i obniżenie zużycia tlenu
0,002 - 0,02	ból głowy, podrażnienie dróg oddechowych, możliwość śpiączki
powyżej 0,3	w ciągu paru minut następuje śmierć

malne dopuszczalne stężenie ozonu w powietrzu pomieszczeń przemysłowych w niektórych krajach jest normowane: tak np. normy amerykańskie dopuszczają stężenie - 0,1 ppm (0,0002 mg/l) radzieckie - 0,0001 mg/l

Polskie normy odnoszące się do najwyższych dopuszczalnych stężeń szkodliwych substancji w powietrzu otaczającym stanowisko pracy (PN-56/Z-04030) [3] nie obejmują ozonu.

METODY OZNACZANIA OZONU

Oznaczanie zawartości ozonu w powietrzu oparte jest na jego własnościach utleniających:

- utlenianie jodku potasu i oznaczanie produktów reakcji równoważnych ilości przereagowanego ozonu [1, 4, 5, 6, 7, 8]
- utlenianie bezbarwnych form leuko-związków do form barwnych i kolorymetryczne oznaczanie ich stężenia zależnego od ilości ozonu. Są to reakcje ozonu z fenolftaleiną [4], ortotoluidyną [9] i N-fenylo-2-naftyloaminą [10],
- utlenianie barwników np. indygokarminu [7, 9], fuksyny [11] hydrazydu kwasu 3-aminoftalowego [9, 11] lub fluoresceiny [11] powodujące zmianę ich zabarwienia proporcjonalną do stężenia ozonu w powietrzu,
- utlenianie nienasyconych związków olefinowych prowadzące do reakcji ozonolizy. W reakcji z 4,4 dwumetoksystilbenem [12] powstają aldehydy, których stężenie jest równoważne z ilością przereagowanego ozonu: w reakcji natomiast z kauczukiem [7] na skutek ozonolizy ulega zniszczeniu struktura kauczuku co można obserwować pod mikroskopem,
- utlenienie soli żelazawych i oznaczanie powstających soli żelazawych równoważnych przereagowanemu ozonowi.

Wszystkie wymienione metody oznaczanie ozonu, za wyjątkiem metod opartych na ozonolizie, nie są specyficzne dla ozonu, gdyż

równocześnie biorą udział w reakcjach utleniania również inne utleniacze obecne w powietrzu, zwiększając tym samym wyniki oznaczenia. Istotne błędy wyników powoduje zwłaszcza obecność w powietrzu dwutlenku azotu, występującego zawsze w warunkach powstawania ozonu, w stężeniach niekiedy znacznie przewyższających stężenie ozonu.

W niektórych metodach stosuje się usuwanie tlenków azotu z prób powietrza przeznaczonych do oznaczania ozonu, przez przepuszczenie go przez absorber wypełniony silikażelem nasyconym roztworem dwuchromianu potasu w stężonym kwasie siarkowym [13]. Jednakże przeprowadzone przez autorów doświadczenia wykazały straty ozonu na absorberze dochodzące do ok. 20%, oraz niecałkowite zatrzymywanie dwutlenku azotu przy długotrwałym poborze próby powietrza. Z uwagi na wady tych metod opracowano nową, c z u ł ą i d o k ł a d n ą, a przy tym p r o s t ą w wykonaniu, nadającą się do oznaczania ozonu w obecności dwutlenku azotu. Łatwość pobierania powietrza i prostota metodyki jest cechą niezmiernie ważną w badaniach wymagających seryjnych pomiarów wykonywanych równocześnie w wielu punktach poboru prób.

Z tych powodów oparto się na reakcji utleniania ozonem jodku potasu, najczęściej wykorzystywanej w metodach oznaczania ozonu, wprowadzając jako modyfikację metody dodatkowe czynności analityczne umożliwiające dokładną korektę wyników, eliminującą wpływ dwutlenku azotu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura:

1. urządzenie do zasynia prób powietrza (odkurzacz),
2. fleometr lub rotametr wycechowany dla szybkości przepływu powietrza do 1,5 l/min.,

3. płuczka szklanna o pojemności 100 ml z płytką ze szkła spiekanego nr 2,
4. mikrobiureta,
5. spektrofotometr firmy Zeiss - VSU 1.

Odczynniki:

1. Roztwór pochłaniający (10 g jodku potasu w 1 l roztworu buforowego),
2. Roztwór buforowy - 1,8 g $NaHPO_4$ + 1,7g KH_2PO_4 w 1 l wody,
3. 0,8%-y wodny roztwór kwasu sulfanilowego,
4. 1 n HCl,
5. 0,001 n $Na_2S_2O_3$.
6. 0,2% roztwór naftyloaminy w 27% kwasie octowym.
7. 1% roztwór skrobi.

Wszystkie odczynniki sporządza się w wodzie wolnej od azotynów.

Badania wstępne

Oznaczenie ozonu oparto na zasadzie absorpcji w 1% zbuforowanym jodku potasu i mareczkowym oznaczeniu wydzielonego jodu tiosiarczanem sodu [1, 7, 8]. Przy przepuszczaniu badanego powietrza zawierającego ozon i dwutlenek azotu przez roztwór jodku potasu, zachodzą następujące reakcje:

$$O_3 + 2KJ + H_2O \rightarrow O_2 + J_2 + 2KOH \qquad \text{I}$$

$$2NO_2 + 2KJ + H_2O \rightarrow 2KNO_2 + J_2 + H_2O \qquad \text{II}$$

Oznaczając azotyny w roztworze jodku potasu można stwierdzić, jaka ilość dwutlenku azotu została zaabsorbowana, a zatem jaka ilość jodku została wydzielona zgodnie z reakcją II. Ilość ta jest

stosunkowo niewielka, gdyż jak stwierdzono w badaniach zaledwie 2% tlenków azotu zostaje zaabsorbowanych w warunkach optymalnych dla pochłaniania ozonu.

Oznaczając sumę jodu wydzielonego z obu reakcji i odejmując od niej ilość jodu przypadającą na dwutlenek azotu - należałoby otrzymać w końcowym wyniku ilość jodu wydzielonego przez ozon.

Jednakże tak proste postępowanie komplikuje się w momencie zakwaszenia środowiska wymaganego przy miareczkowym oznaczaniu jodu. W tych warunkach (pH 3) zachodzą jeszcze uboczne reakcje:

reakcja azotynów z jodkiem potasu

$$KNO_2 + KJ + HCl \rightarrow NO + \frac{1}{2} J_2 + KOH + KCl \qquad III$$

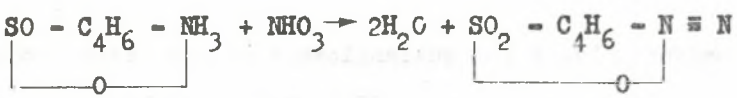
i reakcja tlenu z powietrza katalizowana przez jony azotynowe

$$4\,KJ + O_2 + 4HCl \rightarrow 2J_2 + 4KCl + 2H_2O \qquad IV$$

powodujące ciągłe wzrastanie wydzielającego się jodu. Fakt ten uniemożliwia zmiareczkowanie jodu pochodzącego z reakcji I i II. W trakcie miareczkowania próba stale ciemnieje i nie da się ustalić punktu zmiareczkowania. Uzyskane wyniki są tym samym nie realne.

Szukając sposobu wykluczenia tych dwóch reakcji uniemożliwiających oznaczenie ozonu stwierdzono, że dodając do badanej próby roztworu pochłaniającego, zawierającej już po przepuszczeniu powietrza wolny jod i azotyny, określoną ilość kwasu sulfanilowego, uzyskano doskonały przebieg miareczkowania oraz otrzymano wyniki oznaczenia jodu ściśle odpowiadające sumie wynikającej z reakcji I i II.

Kwas sulfanilowy wiąże azotyny wg następującej reakcji:



Dla sprawdzenia efektu związania azotynów przez kwas sulfanilowy przeprowadzono następujące badania:

do zbuforowanego 1% roztworu jodku potasu wprowadzono różne ilości azotynów i różne ilości 0,8% wodnego roztworu kwasu sulfanilowego. Po zakwaszeniu 1n kwasem solnym do pH ok 3 (warunki wymagane do miareczkowania jodu) oznaczano azotyny metodą Griess'a-Jlosvay'a (PN-61/Z-0475) [3]. Wyniki badań zestawiono w tablicy 2

Tablica 2

Efekt wiązania azotynów przez kwas sulfanilowy

Azotyny wprowadzone mg/20 ml KJ	Azotyny oznaczone po 15 minutach przy różnych ilościach kwasu sulfanilowego ml/20 ml KJ			
	x	1	2	3	4
0,0100		0,0044	0,0064	0,0094	0,0096
0,0260		0,0121	0,0198	0,0236	0,0260
0,0300		0,0164	0,0238	0,0280	0,0290

x) - ilość wprowadzonego 0,8%-go roztworu kwasu sulfanilowego w ml/20 ml KJ.

Jak widać z tablicy 2 - dopiero przy dawce kwasu sulfanilowego wynoszącej 4 ml/20 ml KJ nie stwierdzono już ubytku azotynów co wskazuje na ich całkowite związanie i nie zachodzenie reakcji III. Równocześnie przy tej dawce nie zaobserwowano już ciemnienia próby powodowanego wydzielaniem się jodu wobec skrobi, nawet po kilkugodzinnym pozostawieniu próby w kontakcie z powietrzem, co wskazuje na równoczesne zabezpieczenie próby przed katalityczną reakcją IV.

Przebadano wpływ kwasu sulfanilowego na oznaczenie jodu wydzielonego z roztworu w reakcji ozonu i dwutlenku azotu z jodkiem

potasu (reakcja I i II). Do roztworów jodku potasu wprowadzono znane różne ilości jodu oraz 2 ml 0,8% roztworu kwasu sulfanilowego na 20 ml KJ. Po zakwaszeniu 1n HCl do pH 3 (0,5 ml) miareczkowano wolny jod. Wyniki oznaczeń podaje tablica 3.

Tablica 3

Wpływ kwasu sulfanilowego na oznaczenie jodu w roztworze

J_2 mg/20 ml KJ		
Lp.	wprowadzony x)	oznaczony wobec kwasu sulfanilowego
1	0,082	0,084
2	0,132	0,122
3	0,256	0,253
4	0,378	0,374

x) - jod wprowadzony był oznaczony miareczkowaniem wobec 1n HCl (pH 3).

Biorąc pod uwagę możliwość błędu miareczkowania 0,001 n $Na_2S_2S_3$ wynoszącą ok 0,009 mg J_2 (kropla) można przyjąć, że oznaczone ilości jodu w obecności kwasu sulfanilowego są zgodne z ilością jodu wprowadzonego do roztworu.

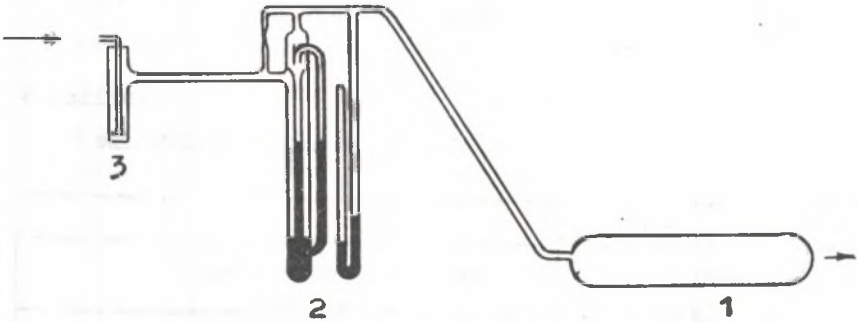
Metodyka oznaczania ozonu w powietrzu

Pobieranie prób powietrza

Powietrze badane przepuszcza się z szybkością 1 l/min przez płuczkę z płytką porowatą zawierającą 20 ml roztworu pochłaniającego 1.

Sposób pobierania powietrza przyjęto na podstawie literatury [8] sprawdzając w badaniach uzupełniających efekt zatrzymania ozonu w wymienionych warunkach.

Zestaw aparatury służący do poboru próby powietrza na ozon podaje schematycznie rys. 1.



Rys. 1. Zestaw aparatury służący do poboru prób powietrza na ozon
1. urządzenie do zasysania prób powietrza - 2. flecmetr - 3. płuczka szklanna

Wykonanie oznaczenia

Oznaczenie wydzielonego jodu przeprowadza się bezpośrednio w części płuczki oznaczonej na rys. 1 symbolem. Po dodaniu do próby 4 ml kwasu sulfanilowego 3 i po zakwaszeniu 1n HCl do pH ok. 3. (0,4 ml HCl/20 ml KJ) miareczkuje się wydzielony jod 0,001n roztworem $Na_2S_2O_3$ wobec skrobi 8. Po zmiareczkowaniu dodaje się do całości 4 ml roztworu α - naftylaminy 4 poczym oznacza się spektrofotometrycznie stężenie azotynów obecnych w roztworze (metodą Griess'a-Ilosvay'a wg PN-61/Z-0475) [3].

Wykrywalność metody

Najmniejsza ilość ozonu, którą można wykryć za pomocą tej metody wynosi ok. 0,004 mg na 20 ml roztworu pochłaniającego. Wobec powyższego w zależności od stężenia ozonu należy pobierać powietrze w ilości od 30 do 60 l.

Dokładność metody

Dokładność oznaczania uwarunkowana jest między innymi kalibracją mikrobiurety i dokładnością w wyznaczeniu punktu równoważnikowego miareczkowania. Przy użyciu biurety o kalibracji 0,01 ml błąd oznaczenia wynosi ok. 0,002 mg O_3 w próbie

Powtarzalność metody

Zbadano powtarzalność metody przeprowadzając kilkakrotne oznaczenia ozonu w dwóch równolegle pobieranych próbach powietrza z otoczenia ozonizatora stosując różne czasy poboru. Wyniki uzyskane zestawiono w tablicy 4.

Tablica 4

Powtarzalność wyników oznaczenia ozonu

Lp.	Ilość 0,001n $Na_2S_2O_4$ zużyta na odmiareczkowanie wydzielonego jodu w próbie	Ilość azotynów w próbie mg	Oznaczono ilość ozonu w próbie mg
1	0,67 0,66	0,004 0,0042	0,0140 0,0136
2	0,70 0,70	0,0025 0,0025	0,0154 0,0154
3	0,53 0,52	0,0035 0,0034	0,0109 0,0107
4	0,48 0,49	0,0023 0,0023	0,0103 0,0105
5	0,32 0,33	0,0016 0,0018	0,0068 0,0070

Obliczenie wyników

Jod wydzielony przez ozon i dwutlenek azotu

$$1 \text{ ml } 0{,}001\ Na_2S_2O_3 = 0{,}127 \text{ mg } J_2$$

$$a \text{ ml } 0{,}001\ Na_2S_2O_3 = \underline{a \cdot 0{,}127 \text{ mg } J}$$

Jod wydzielony przez dwutlenek azotu

$$1 \text{ mg } NO_2' = 2{,}76 \text{ mg } J_2$$

$$b \text{ mg } NO_2' = \underline{b \cdot 2{,}76 \text{ mg } J_2}$$

Jod wydzielony przez ozon

$$(a \cdot 0{,}127) - (b \cdot 2{,}76) = \underline{c \text{ mg } J_2}$$

Ilość ozonu w próbie

$$1 \text{ mg } J_2 = 0{,}189 \text{ mg } O_3$$

$$x \text{ mg } O_3 = c \cdot 0{,}189$$

$$x \text{ mg } O_3 = 0{,}189\ (a \cdot 0{,}127) - (b \cdot 2{,}76)$$

Stężenie ozonu w powietrzu

$$x \text{ mg } O_3/l = \frac{0{,}189\ (a \cdot 0{,}127) - (b \cdot 2{,}76)}{V}$$

Objaśnienia:

a - ilość 0,001n $Na_2S_2O_3$ zużytego na miareczkowanie,

b - ilość oznaczonych w całej próbie azotynów,

V - ilość pobranego do oznaczenia powietrza obliczona ze wskazań flecmetru

W N I O S K I

Dotychczas stosowano metody oznaczania ozonu jodkiem potasu w zależności od stosowanej modyfikacji są w mniejszym lub większym stopniu obarczone błędem wynikającym z współdziałania w reakcji utleniania dwutlenku azotu, które zawsze występują w powietrzu wraz z ozonem.

W przeprowadzonej modyfikacji metody unika się błędu spowodowanego obecnością dwutlenku azotu wprowadzając odpowiednią korektę wyników. Korekta uzyskanego wyniku, polegająca na odjęciu od ilości wydzielonego jodu ilości powstającej z reakcji dwutlenku z jodkiem potasu, pozwala na dokładne oznaczenie ozonu w powietrzu.

Do obliczenia ilości jodu powstającego z reakcji dwutlenku azotu wymagane jest oznaczenie azotynów powstających w roztworze. Oznaczenie to przeprowadza się metodą Griess'a-Ilosvay'a.

Wprowadzony do roztworu zgodnie z metodą Griess'a-Ilosvay'a kwas sulfanilowy spełnia zarazem inną ważną przy miareczkowaniu jodu rolę,wiążąc powstałe w reakcji azotyny, a tym samym niedopuszczając do ubocznych reakcji również wydzielających jod z jodku potasu tj. do reakcji azotynów z jodkiem potasu oraz katalizowanej przez nie reakcji tlenu z powietrza z jodkiem potasu.

LITERATURA

[1] Stolman A.: Progress in chemical toxicology. Akademic Press N.York-London, 1963.

[2] Paluch E.: Toksykologia Przemysłowa, Warszawa, 1954,

[3] PN-56/Z-04030

[4] Jacobs M.B.: The analytical chemistry of industrial poisons hazards, and solvents. Interscience Publishers New York, London 1949,

[5] Pieriegud E.A., Gierniet E.W.: Chemiczna analiza powietrza w zakładach przemysłowych, Warszawa, 1965.

[6] Praca zbiorowa pod redakcją B.M. Złobinskowo: Metody badań i pomiarów w technice bezpieczeństwa pracy. Tłumaczenie zbiorowe z języka rosyjskiego wyd. CRZZ Warszawa 1967.

[7] Jacobs M.B.: The chemical analysis of air pollutants. Interscience Publishers, N. York - London, 1960,

[8] Igiena (Bukareszt) 15, 9, 1966.

[9] Pieriegud E.A., Biechowskaja M.C., Gierniet-Bistrie E.W.: Mietod opriedielenija wriednych wieszczestw w wozduchie. Goschimizdat, Moskwa 1962.

[10] Patent USA nr 2849291.

[11] Ż.anal. chim. 1, 96, 1960.

[12] Anal. chem. 3, 671, 1964.

[13] Gig. San. 8, 41, 1954.

S t r e s z c z e n i e

Opracowano modyfikację metody jodkowej oznaczania ozonu, polegającą na korygowaniu wyników oznaczania wydzielonego jodu o ilość jodu, uzyskaną z reakcji dwutlenku azotu z jodkiem potasu. Ilość tę oblicza się jako równoważną azotynom oznaczonym równocześnie w roztworze metodą Griess'a-Ilosvay'a, przy czym zgodnie z tą metodą

wprowadzony do roztworu kwas sulfanilowy spełnia zarazem drugie zadanie - wiąże azotyny, a tym samym nie dopuszcza do szkodliwych ubocznych reakcji azotynów i tlenu powietrza (reakcja katalizowana przez azotyny) z jodkiem potasu.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО КИСЛОРОДА
В ПРИСУТСТВИИ ДВУОКИСА АЗОТА

Р е з ю м е

Разработано модификацию метода определения активного кислорода (озона) при помощи йодия калия путем корректировки результатов определения обособленного йода количеством йода полученном из реакции двуокиса азота.

Это количество вычислается как эквивалентная азотистокислым солям, определенным одновременно в растворе методом Griessa-Kosvaya при чем введенная в раствор сульфаниловая кислота исполняет одновременно второе задание, связывая азотистокислые соли таким образом не допуская вредных, побочных реакций азотистокислых солей и кислорода воздуха (реакция катализируемая азотистокислыми солями) и йодием калия.

OZONE DETERMINATION IN THE PRESENCE
OF NITROGEN DIOXIDE

S u m m a r y

A modyfication of iodic method of ozone determination is worked out. The investigated method based upon detached iodine determination corrected by the amount of iodine obteined form the reaction with nitrogen dioxide. This last amount was calculated as a equi-

ponderant to nitrites determined simultaneously in the solution according to the Griess-Ilosvay method. At the same time the sulphanil acid solution added according to the above method has a second task, link the nitrite to avoid the harmufull side reaction from of nitrites with oxygen from the air (nitrites cataliped reaction) with potassium iiodide.