

TOMASZ M. JANOWSKI, WANDA SZTARK*

METODA PRZYGOTOWYWANIA SKALI WZORCÓW DO KOLORYMETRYCZNEGO OZNACZANIA OZONU W POWIETRZU

METHOD OF STANDARDS PREPARATION FOR THE COLORIMETRIC DETERMINATION OF OZONE IN THE ATMOSPHERE

Z Katedry Higieny Zwierząt i Środowiska Wiejskiego Akademii Rolniczej w Krakowie
Kierownik: prof. zw. dr hab. *T.M. Janowski*

* Z Instytutu Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej
Kierownik: prof. dr hab. *Z. Żurek*

Opracowano metodę sporządzania trwałych wzorców barwnych do kolorymetrycznego oznaczania śladowych ilości ozonu w warunkach polowych.

Ozon jest głównym przedstawicielem utleniaczy (oksydantów) w powietrzu atmosferycznym. Powszechnie uważa się go za wskaźnik zanieczyszczenia powietrza emisjami przemysłowymi i motoryzacyjnymi. Powstaje on bowiem w wyniku reakcji fotochemicznych z tlenkami azotu, reaktywnymi węglowodorami, produktami niepełnego spalania. Jest to jego znaczenie sozologiczne. Do oznaczania ozonu stosowane są metody spektrofotometryczne [5, 6, 7]. Granica oznaczalności tymi metodami wynosi $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ozon jako stały składnik powietrza dociera do przyziemnej warstwy atmosfery w małych ilościach, przede wszystkim z warstwy ozonowej znajdującej się w atmosferze i powstaje także pod wpływem cichych wyładowań atmosferycznych na szczytach drzew. Ten „naturalny ozon” ma znaczenie biotropowe, higieniczne i biometeorologiczne [2, 3, 4]. Są to niskie stężenia rzędu kilku do kilkunastu mikrogramów na m^3 powietrza.

Do określenia więc zawartości ozonu naturalnego w powietrzu konieczne jest zastosowanie metody o znacznie niższej granicy oznaczalności a jednocześnie tak prostej, aby umożliwiła wykonywanie badań w warunkach polowych.

Dotychczas stosowano w badaniach terenowych metodę *Heigla* w modyfikacji *Szczęsnej* [1, 2, 7]. Jest to metoda polegająca na przepuszczaniu próbek powietrza przez rurkę pomiarową połączoną z głowicą psychometru aspiracyjnego *Assmana*. W rurce tej przepływające powietrze powoduje zmianę barwy papierka jodoskrobiowego. Stopień zbrunatnienia tego papierka stanowi miarę ilości ozonu.

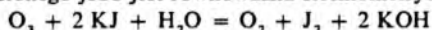
Głównym mankamentem tej metody jest cechowanie skali wzorców za pomocą mieszaniny powietrzno-ozonowej. Dawkowanie bowiem ozonu w zakresie niskich stężeń (rzędu kilku $\mu\text{g O}_3/\text{m}^3$), w których stosowana jest ta metoda, obarczone jest dużym błędem. Ponadto dotychczas używana skala wzorców sporządzona wg zaleceń *Heigla* nie odpowiada w pełni barwie jodu.

Stało się to powodem podjęcia badań własnych mających na celu opracowanie metody cechowania i sporządzania skali wzorców o możliwie dużej dokładności i trwałości.

MATERIAŁ I METODYKA

Zasada metody

Ozon i inne utleniacze znajdujące się w powietrzu powodują utlenienie jonów jodkowych do jodu, który w obecności nadmiaru jonów jodkowych i skrobi tworzy związek kompleksowy, barwiący w środowisku bezwodnym bibułę na kolor brunatny. Natężenie barwy jest proporcjonalne do zawartości jodu, a tym samym do ilości ozonu. Przebieg reakcji zależy od pH i dlatego prowadzi się ją w środowisku zbufoowanym. Ilość wydzielonego jodu jest równoważna stechiometrycznie ilości ozonu wg reakcji:



Miarę ilości jodu stanowi stopień zbrunatnienia papierka jodoskrobiowego. Znając ilość jodu można obliczyć ilość ozonu, która spowodowała jego wydzielenie.

Do sporządzania wzorców zastosowano alkoholowy roztwór jodu o dokładnie znanym stężeniu. Nakładając znane objętości roztworów na poszczególne papierki jodoskrobiowe otrzymuje się brunatne plamy, odpowiadające ściśle określonej ilości jodu. Poprzez porównanie stopnia zbrunatnienia tych plam z papierkami nasyconymi barwnikiem brunatnym (sjena palona) o określonym stężeniu uzyskuje się skalę trwałych wzorców barwnych do oznaczania ozonu.

Odczynniki i roztwory

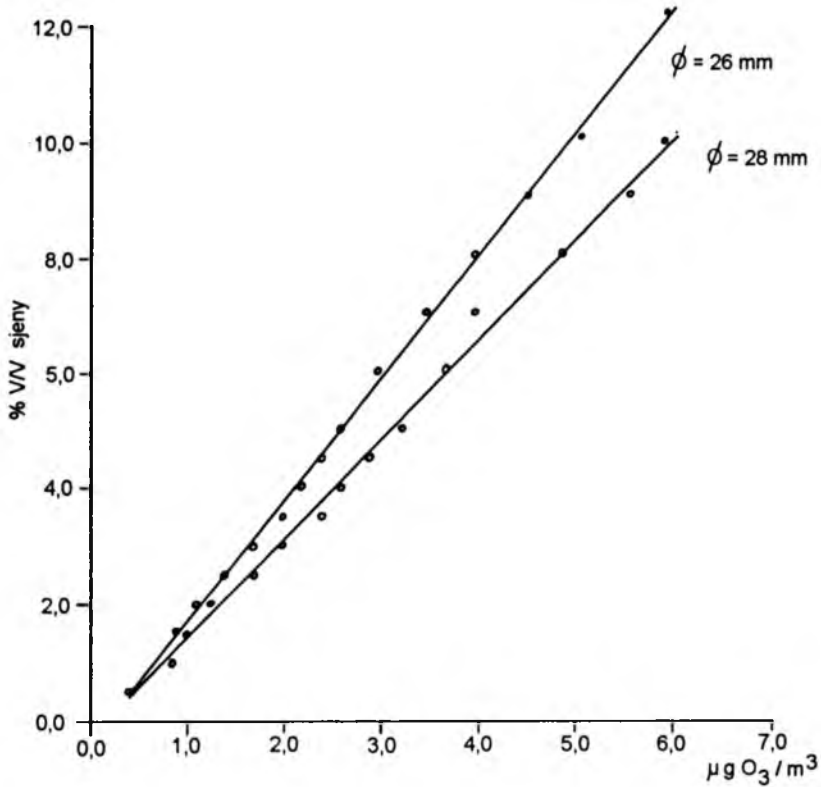
1) Roztwór podstawowy jodu w alkoholu etylowym o stężeniu $c = 1\%$ w/v; 2) Bufor fosforanowy sporządzany przez rozpuszczenie 3,99 g KH_2PO_4 i 0,71 g Na_2HPO_4 w 1000 ml wody destylowanej; 3) Roztwór skrobi o stężeniu $c = 2\%$; 4) KJ cz.d.a.; 5) Płyn reagujący sporządzony każdorazowo przed pomiarem (roztwór 0,46 g KJ w 4 ml buforu fosforanowego); 6) Bibuła filtracyjna ilościowa twarda; 7) Tusze wodne barwy sjena palona: (14) gebr. siena f-my *Pelikan*, (73) gebr. siena f-my *Gutenberg*, brown f-my *Rothring*, gebr. siena *Ecolinef*-my *Talene*.

Wykonanie oznaczenia

Przygotowanie papierków jednoskrobiowych

Paski bibuły o szerokości 2 cm zanurzono w roztworze skrobi, suszono, następnie zanurzano w płynie reagującym i ponownie suszono. Tak przygotowane papierki winny być chronione przed światłem słonecznym.

Z roztworu podstawowego jodu sporządzano przez rozcieńczenie serie roztworów roboczych o stężeniach od 0,1% do 0,01% v/v. Na przygotowane papierki nakładano za pomocą mikropipety po kropli roztworów roboczych (0,01 ml) i otrzymano skalę wzorców od 10 do 1 μg jodu. Dla uzyskania barwy wzorców ze sjeny palonej bardziej zbliżonej do zbrunatnienia powodowanego przez naniesiony jod na papierki jednoskrobiowe, przeprowadzono liczne próby z produkowanymi przez różne firmy tuszami wodnymi tej barwy. Najbardziej zbliżoną barwę uzyskano dopiero przez zmieszanie trzech tuszów wodnych: [14] gebr. siena, [73] gebr. siena i brown *Rothring* w stosunku 2:1:1 v/v. Z tego roztworu „indykatora” przygotowano skalę roztworów wzorcowych o stężeniach od 0,5 do 10% v/v. Paski bibuły filtracyjnej o podanych wymiarach nasycano poszczególnymi roztworami indykatora i ich stopień zbrunatnienia porównywano z papierkami jodoskrobiowymi o znanych ilościach jodu.



Ryc. 1. Zależność między stężeniem ozonu a barwą papierka wskaźnikowego (indykatora).
Dependence of ozone concentration and a colour of the indicator paper.

Sporządzanie krzywej kalibracji

W oparciu o reakcję chemiczną przeliczono ilość ozonu na ilość jodu (współczynnik stechiometryczny reakcji wynosi 0,19). Przy założeniu, że w przypadku pomiarowym *Hegla* natężenie przepływu powietrza wynosi średnio 1,5 m/sek., czas przepływu 8 minut, przy stosowaniu rurki pomiarowej o średnicy 0,028 m przez aparat przepływa 0,44 m³ powietrza, a przy średnicy 0,026 m objętość powietrza wynosi 0,38 m³.

W oparciu o te dane sporządzono wykresy zależności natężenia barwy indykatora (stężenie procentowe roztworu indykatora) od stężenia ozonu w powietrzu wyrażonym w µg/m³ (Ryc. 1).

WNIOSKI

1. Nowością metody jest zastosowanie alkoholowego roztworu jodu jako równoważnika ozonu zamiast mieszaniny powietrzno-ozonowej.

2. Bezpośrednie nanoszenie na papierki jodoskrobiowe roztworu jodu o znanym stężeniu daje możliwość dokładnego dozowania jodu, co zapewnia wysoką precyzję i dokładność metody.

3. Opracowana metoda daje możliwość oznaczania ozonu w powietrzu w zakresie stężeń od 0,2 do 7,0 µg/m³.

4. Wprowadzenie mieszaniny tuszów barwy sjena palona umożliwia uzyskanie skali barw zbliżonych do barwy związku kompleksowego jodu.

5. Uzyskane w ten sposób barwne wzorce odznaczają się stosunkowo dużą trwałością.

T.M. Janowski, W. Sztark

METHOD OF STANDARDS PREPARATION FOR THE COLORIMETRIC DETERMINATION OF OZONE IN THE ATMOSPHERE

Summary

A new simple method of standards preparation for the colorimetric determination of "natural ozone" in the atmosphere in field conditions has been developed. An exactly known quantity of alcoholic iodine solution, adequate with respect to the stoichiometric quantity of ozone is deposited on the iodine-starch papers. In the comparison of the colours of these spots with the papers. In the comparison of the colours of these spots with the papers saturated with a mixture of drawing inks (burnt sienna), a scale of constant standards was obtained for ozone determination in air by the iodometric method. The direct placing of a definite quantity of iodine on iodine-starch papers enables the determination of small ozone concentrations ($0,2$ to $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and brought about an essential increase in the accuracy and precision of the method.

PIŚMIENICTWO

1. Heigel K.: Messmethoden des bodennahen Ozons und ihre Verwendung in der Praxis. Fund. Balneobioclimatol. 1958, 1, 2. – 2. Janowski T.M.: Mikrocynniki powietrza w środowisku hodowlanym (I). Med. Wet. 1961, 7, 429. – 3. Janowski T.M.: Wpływ środowiska powietrznego na zwierzęta. Acta Agr. et Silv., ser. zoot., 1962, 2, 57. – 4. Janowski T.M., Zinnal S.: Ozonometryczna ocena zasięgu zanieczyszczenia powietrza odorami odzwierzęcymi w otoczeniu ferm zwierzęcych. Acta Agr. et Silv., ser. zoot., 1976, 16, 33. – 5. Polska Norma: Badania zawartości ozonu. Oznaczanie ozonu w powietrzu atmosferycznym (imisja) metodą spektrofotometryczną. PN-86/Z-04007/05. – 6. Polska Norma: Badania zawartości ozonu. Oznaczanie ozonu w obecności tlenków azotu na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną. PN-82/Z-04007/01. – 7. Szczęsna-Kozłowska T.: Badania zawartości ozonu w przyziemnej warstwie powietrza na terenie Ciechocinka. Wiad. Uzdr., 1957, 1/2, 4. – 8. Strusiński A.: Substancje utleniające (oksydanty) jako wskaźnik zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego. Roczn. PZH, 1972, 23, 7.

Dn. 1994.08.26

30-059 Kraków, Al. Mickiewicza 24/28