CETESB

A secr MK
p/ Arquivo

CETESB - CIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
AV. PROF. FREDERICO HERMANN JR., 345 CEP 05489 PINHEIROS
SÃO PAULO - BRASIL

MÉTODO TENTATIVO PARA CALIBRAÇÃO DE OZONA

PG. 6

ARQUIVO TECNICO

29/06/79

GQAR/DAV

GEE-AR/DAID

SUPERINTENDÊNCIA DE TECNOLOGIA DO AR
DIRETORIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO DO AR E DE CONTROLE DE FONTES DE POLUIÇÃO.

016904

CETESB
CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

MÉTODO TENTATIVA PARA CALIBRAÇÃO DE OZONA USANDO ÁCIDO BÓRICO - IODETO DE POTÁSSIO

1. INTRODUÇÃO

Este método baseia-se na reação entre Ozona (O_3) e Iodeto de Potássio (KI) gerando Iodo (I_2) segundo a estequiometria da reação: (1)

$$O_3 + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + H_2O + O_2$$

As quantidades de O_3 absorvido e I_2 gerado são equivalentes. O O_3 é absorvido em solução contendo Ácido Bórico 0,1 M e Iodeto de Potássio 1%, e o I_2 é medido através de espectrofotômetro como tri-iodeto (I_3^-) a 352 nm. A saida de um gerador de O_3 estável é determinado desta maneira e o gerador subsequentemente usado para calibrar o analizador de O_3. Normalmente o gerador é usado logo após sua calibração (2) e sem movimentos físicos; e recalibrado antes de cada calibração do analizador de O_3.

2. APARELHAGEM

2.1 Gerador de Ozone

Equipamento capaz de gerar níveis estáveis de O_3 acima da faixa de concentração requerida.

2.2 Controlador de fluxo de ar

Equipamento capaz de manter um fluxo de ar constante atraves do gerador de ozone com variação máxima de ± 2%.

2.3 Tubo de vidro em "Y" para dupla saída de gás

2.4 Borbulhador

Todos borbulhadores de vidro são recomendados conforme especificações indicados na figura II. São necessários dois absorvedores em série para garantir completa coleta da amostra.

2.5 Agulha hipodérmica B.D. Yale

(23 G x 1 polegada de comprimento) ou equivalente como orifício crítico (3)

2.6 Bomba de vácuo automatica de faixa operacional acima de 17 polegadas de mercúrio. O conjunto bomba e agulha hipodérmica (2.5) deve fornecer uma vazão entre 0,4 a 0,6 litros por minuto (lpm)

2.7 Filtro Membrana tipo Millipore AA 037 PO ou equivalente

2.8 Suporte de plástico para filtro membrana

2.9 Medidor de vazão

2.10 Termômetro

2.11 Barômetro

2.12 Cronômetro

2.13 Tubos de teflon para linha de O_3

2.14 Balões volumetricos (classe A) de 25,100 e 1.000 ml

2.15 Pipetas volumétricas (classe A) de 1, 2, 5, 10, 15, 20 e 25 ml

2.16 Destilador de vidro

2.17 Balão de destilação

2.18 Espectrofotômetro

Com capacidade de medidas de absorbância a 352 nm com precisão absoluta de mais ou menos 1% e resposta linear acima da faixa 0 a 0,9 unidades de absorbância. Deve ser usado par de celas de quartzo cujo caminho ótico seja 1 ou 2 cm.

3. REAGENTES

3.1 Ar zero

Ar livre de contaminantes que podem reagir com solução absorvente. Este ar é obtido do seguinte modo:

1) Passando através de cloreto de cálcio anidro para remover umidade.

2) Reagindo com O_3 para converter todo NO em NO_2
3) Passando em peneira molecular (6-16 mesh, tipo 4A) e carvão ativo (6-14 mesh) para remover traços de vapor de água, NO_2, hidrocarbonetos e SO_2.

3.2 Água bi-destilada

A água do destilador automático é re-destilada em balão de vidro contendo permanganato de potássio. A água bidestilada deve ser usada para todos reagentes e lavagem de todo material de vidro.

3.3 Iodeto de Potássio - KI grau PA

3.4 Reagente Absorvente

Dissolver 6,2 g de Ácido Bórico (H_3BO_3) grau PA aproximadamente 750 ml de água bidestilada em balão volumétrico de 1 litro. Aquecer o frasco em banho-maria para acelerar a dissolução do Ácido Bórico e após a completa dissolução, esfriar a temperatura ambiente. Enquanto a solução contendo H_3BO_3 esfria, preparar a solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) conforme ítem 3.5. Quando a solução contendo H_3BO_3 estiver equilibrada com a temperatura ambiente, adicionar ao balão, 10 g de Iodeto de Potássio (KI) grau PA e dissolver. Adicionar 1 ml de solução de H_2O_2 0,0018% e misturar. Cinco minutos após, a adição de solução de H_2O_2 proceder do seguinte modo:

1) Completar o volume do balão com água bi-destilada e agitar.
2) Determinar a absorbância da solução a 352 nm, utilizando água bi-destilada como referência. O pH da solução deverá estar entre 5,5 ± 0,2.
3) Duas horas depois, medir novamente a absorbância da solução usando água bi-destilada como referência. Se a diferença de absorbância entre as duas medidas for maior que 0,010 unidades de absorbância, o reagente está pronto para uso. Caso a solução não aumente ou aumente menos que 0,010 unidades de absorbância, o reagente KI provavelmente contém uma quantidade ex-

cessiva de contaminante redutor e necessita ser substituido por outro reagente KI de lote diferente ou de fabricação diferente. Se o teste de absorbância ainda não for satisfatório, testar a possibilidade de contaminação do Ácido Bórico, utilizando outro reagente. Caso ainda persista negativo o teste da solução, testar a possibilidade da água oxigenada estar em concentração abaixo do especificado, utilizando outro reagente.

3.5 Solução de Peroxido de Hidrogênio (0,0018%)

Adicionar 3 ml de H_2O_2 - 30% ou 30 ml de H_2O_2 3%, em um balão volumétrico de 1 litro contendo aproximadamente 200 ml de água bidestilada. Completar o volume até a marca com agua bidestilada e agitar. Para preparar a solução de H_2O_2 0,0018%, transferir 2 ml da solução preparada acima para balão volumétrico de 100 ml contendo aproximadamente 50 ml de água bi-destilada. Completar o volume até a marca com agua bi-destilada e agitar. Esta solução deverá ser preparada toda vez que houver preparação de nova solução absorvente. Deste modo as soluções restante dos dois balões (1 l. e 100 ml) deverão ser jogadas após o tratamento do reagente absorvente (3.3)

3.6 Solução padrão de Iodato de Potássio - 0,1 N

Pesar 3,5669 g de KIO_3 (sêco a 180ºC durante 1 hora) e dissolver em balão volumétrico de 1 l. contendo água bi-destilada. Completar o volume até a marca.

3.7 Ácido Sulfúrico - 1N

Diluir 28 ml de H_2SO_4 concentrado (95-98%) em balão volumétrico de 1 l. contendo água bi-destilada. Completar o volume com a mesma água

3.8 Permanganato de Potássio - PA

4. PROCEDIMENTO

4.1 Montar um sistema de calibração de ozona conforme figura I

4.2 Montar o conjunto de amostragem contendo KI conforme figura II. Todas conexões entre os vários componentes deverão ser de teflon

4.3 As vazões da saída do gerador de ozone e do conjunto de amostragem deverão estar calibradas, para fluxos constantes

4.4 Curva de Calibração - KI

4.4.1 Iodo Padrão

Preparar toda vez que construir curva padrão:

a) Pipetar cuidadosamente 10 ml de solução de Iodato de Potássio em balão volumetrico de 100 ml. Adicionar 1 g de Iodeto de Potássio (KI) e 5 ml de ácido sulfúrico 1N. Completar o volume com água bi-destilada e agitar.

b) Pipetar cuidadosamente 10 ml da Solução de Iodo preparada na etapa-A em balão volumétrico de 100 ml e diluir o volume até a marca com solução absorvente. Pipetar 5 ml desta solução em balão volumétrico de 100 ml e complete o volume até a marca com solução absorvente,

c) Pipetar 5, 10, 15, 20 e 25 ml da solução de Iodo preparada na etapa-B em uma série de balões volumétricos de 25 ml. Completar os volumes até a marca com solução absorvente e agitar. Para previnir perdas de I_2 por volatilização, os frascos que contem Iodo, deverão permanecer sempre fechados quando não estiverem sendo usados no momento. Medir as absorbâncias 20 minutos após o acerto dos volumes nos balões de 25 ml. Preparar prova branca utilizando solução absorvente.

4.4.2 Determinar a absorbância de cada Iodo padrão medindo contra Prova Branca

4.4.3 Para cada iodo padrão, calcular a absorbância por centímetro como:

$$\text{absorbância/cm} = \frac{\text{absorbância}}{C}$$

onde: C = caminho óptico da cela do espectrofotometro (cm).

4.4.4. Para cada Iodo Padrão, calcular a concentração de Iodo em mol/litro como:

$$\left[I_2\right]_i = \text{normalidade de } KIO_3 \times \frac{1 \text{ eq. } I_2}{1 \text{ eq. } KIO_3} \times \frac{1 \text{ mol } I_2}{2 \text{ eq. } I_2} \times \frac{10}{100} \times \frac{10}{100} \times \frac{5}{100} \times \frac{Vi}{25} \quad \text{ou}$$

$$\left[I_2\right]_i = \text{normalidade de } KIO_3 \times Vi \times 10^{-5}$$

onde:

$I_{2\ i}$ = concentração de cada padrão I_2 (mol/l)

normalidade de KIO_3 = normalidade de KIO_3 (eq/l)

Vi = volume da solução de I_2 onde:

i = 5, 10, 15, 20 e 25 ml

4.4.5 Construir em papel milimetrado, a curva de calibração, colocando absorbância/cm no eixo das ordenadas e I_2 - mol/l no eixo das abcissas para cada Iodo padrão e traçar a curva de calibração de KI. Fazer a regressão linear e calcular a inclinação da curva em $mol^{-1} \times cm^{-1}$ e registre como I_c. O valor da inclinação deverá ser 25.600 ± 600

4.5 Calibração do gerador de Ozona

4.5.1 Ajustar o fluxo de ar do gerador de O_3 para o fluxo desejado e registrar como Fo.

Para todas amostragens, o fluxo de ar do gerador deverá ser maior que o total do fluxo requerido pelo trem de amostragem.

4.5.2 Com o gerador de ozona desligado deixar em fluxo durante 15 minutos para remover o ozona residual. Pipetar 10 ml de reagente absorvente em cada borbulhador. Conectar o conjunto de amostragem na saída dogerador de ozona que contem um tubo de vidro "em Y" e aspirar o ar por 10 minutos numa vazão entre 0,4 a 0,6 litros por minuto (lpm). Imediatamente transferir as soluções expostas para as celas do espectrofotomêtro. Determinar a absorbância (utilizar solução não exposta como prova branca) de cada solução a 352 nm com três minutos de leitura. Somar as absorbâncias das duas soluções para obter o total de absorbância. Calcular o sistema branco como equivalente a concentração de O_3 de acordo com 4.5.4 Se o sistema branco for maior que 0,005 ppm de O_3, continuar passando ar pelo sistema do gerador de O_3 por mais 30 minutos e redeterminar o sistema branco. Se o sistema branco ainda for maior que 0,005 ppm de O_3 o ar zero provavelmente contém traços de um contaminante oxidante e o carvão ativo e peneira molecular (ver 3.1) deverão ser trocados.

4.5.3 Ajustar o gerador para produzir uma concentração de O_3 na faixa de trabalho (60 a 300 ug/m^3) aproximada e deixar o sistema equilibrar durante cerca de 3 horas. Depois de estabilizada a geração de O_3, pipetar em cada borbulhador 10 ml de solução absorvente. Conectar o conjunto de amostragem na saída do sistema de calibração e amostrar com vazão entre 0,4-0,6 lpm. Escolher um tempo de amostragem, cronometrado, de tal modo que o total de absorbância seja

maior que 0,100 unidades de absorbância. Imediatamente após a coleta, transferir as soluções expostas para as celas do espectrofotômetro. Determine a absorbância fazendo leitura contra solução absorvente não exposta (Prova Branca) em 352 nm. Somar as absorbâncias das duas soluções para obter a absorbância total.

4.5.4 Cálculo da Concentração de Ozona

4.5.4.1 Cálculo do volume total de ar amostrado corrigido para as condições de referência de 25ºC e 760 mm Hg como:

$$V_R = V_A \times \frac{P_A}{760} \times \frac{298}{273 + T_A}$$ onde:

V_R = volume de ar amostrado (litro) para as condições de referência

V_A = volume de ar amostrado para as condições de amostragem (litro)

P_A = Pressão Barométrica para as condições de amostragem (mm Hg)

T_A = Temperatura para as condições de amostragem (ºC)

4.5.4.2 Cálculo do nº de moles de I_2 produzido

$$\text{nº de moles de } I_2 = \frac{\text{Absorbância total} \times 0{,}01}{S_C \times b}$$

onde:

Absorbância total = soma das absorbâncias das duas soluções

0,01 = volume de solução absorvente (litro) em cada borbulhador

S_C = inclinação da curva de calibração de KI (litro x mol^{-1} cm^{-1})

b = caminho óptico da cela (cm)

4.5.4.3 Cálculo de ul de O_3 absorvido

$$ul\ O_3 = \text{nº moles de } I_2 \times \frac{1 \text{ mol de } O_3}{1 \text{ mol de } I_2} \times \frac{24{,}47 \text{ l de } O_3}{\text{nº moles de } O_3} \times \frac{10^6 \text{ ul } O_3}{1 \text{ de } O_3}$$

$$ul\ O_3 = \text{nº de moles de } I_2 \times 24{,}47 \times 10^6$$

4.5.4.4 Cálculo da concentração de O_3 em ppm

$$O_3\ (ppm) = \frac{ul\ O_3}{V_R}$$

4.5.4.5 Cálculo da concentração de O_3 em ug/m^3

$$O_3\ (ug/m^3) = \frac{O_3(ppm) \times PM \times P_A \times 10^3}{62{,}36 \times T_A}$$

onde:

PM = Peso Molecular de O_3

P_A = Pressão Barométrica para as condições de amostragem (mmHg)

T_A = Temperatura para as condições de amostragem (ºK)

4.5.5 Repetir as etapas 4.5.3 e 4.5.4 várias vezes. Calcular a media aritmética das determinações e registre juntamente com a posição do botão' regulável de gerador de O_3

4.5.6 Ajustar o gerador de O_3 para obter outras concentrações de O_3 dentro da faixa desejável. Determinar cada concentração de O_3 utilizando se do procedimento citado anteriormente. São recomendadas cinco ou mais concentrações de O_3. Faça um gráfico colocando concentração de O_3 na ordenada e posição do gerador de O_3 na abscissa e trace a curva de calibração de O_3.

5. BIBLIOGRAFIA

(1) D.L.Flamm - Analysis of Ozone at Low Concentrations with Boric Acid Buffered KI. Environ. Sci. Technol., 11, 978 (1977) c.f. (2)

(2) Federal Register, 43 nº 121 26.962 - June 22, 1978

(3) Lodge, J.P.Jr., Pate, J.B., Ammons, B.E. and Swanson, G.A., - The use of Hypodermic Needles as Critical Orifices in Air Sampling. Journal of Air Pollution Control Association, 16, 197 (1966)

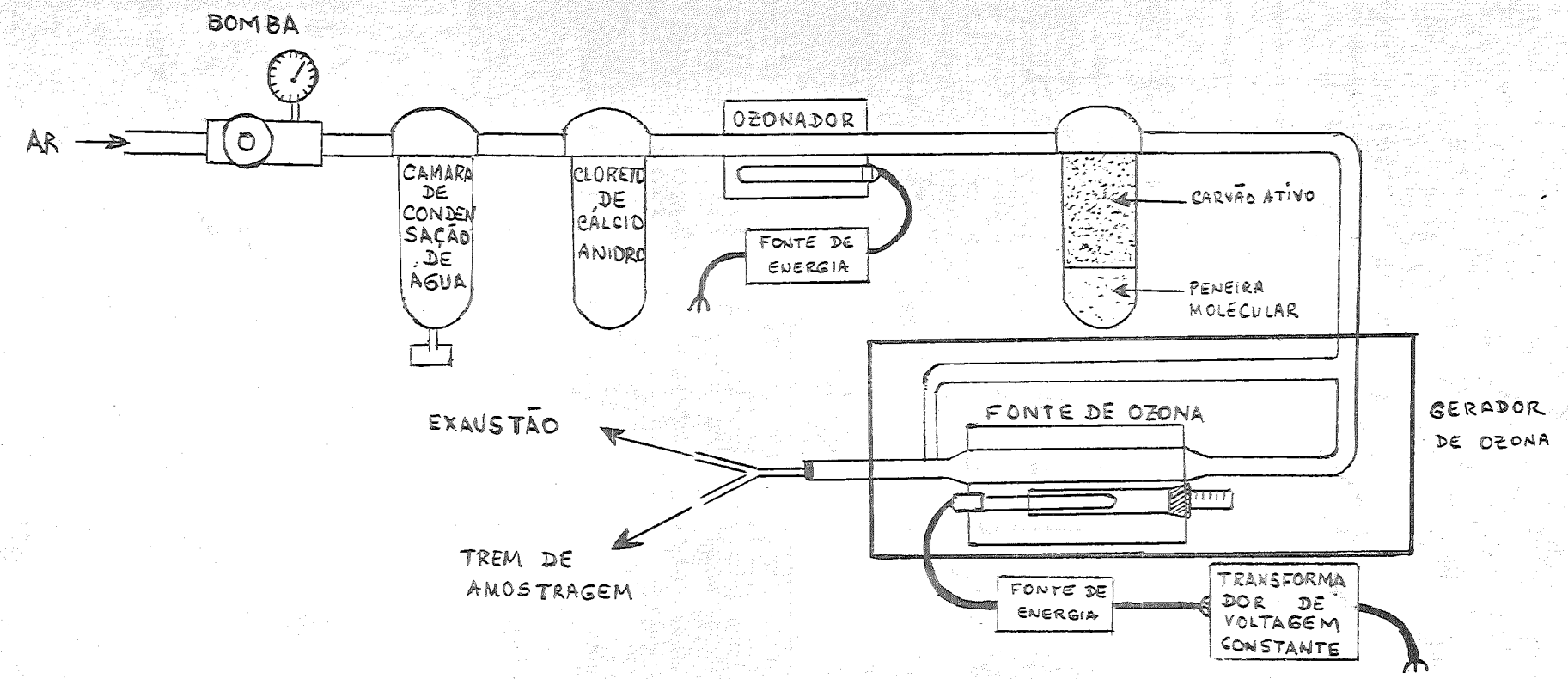

FIG. 1 - SISTEMA DE CALIBRAÇÃO DE OZONA

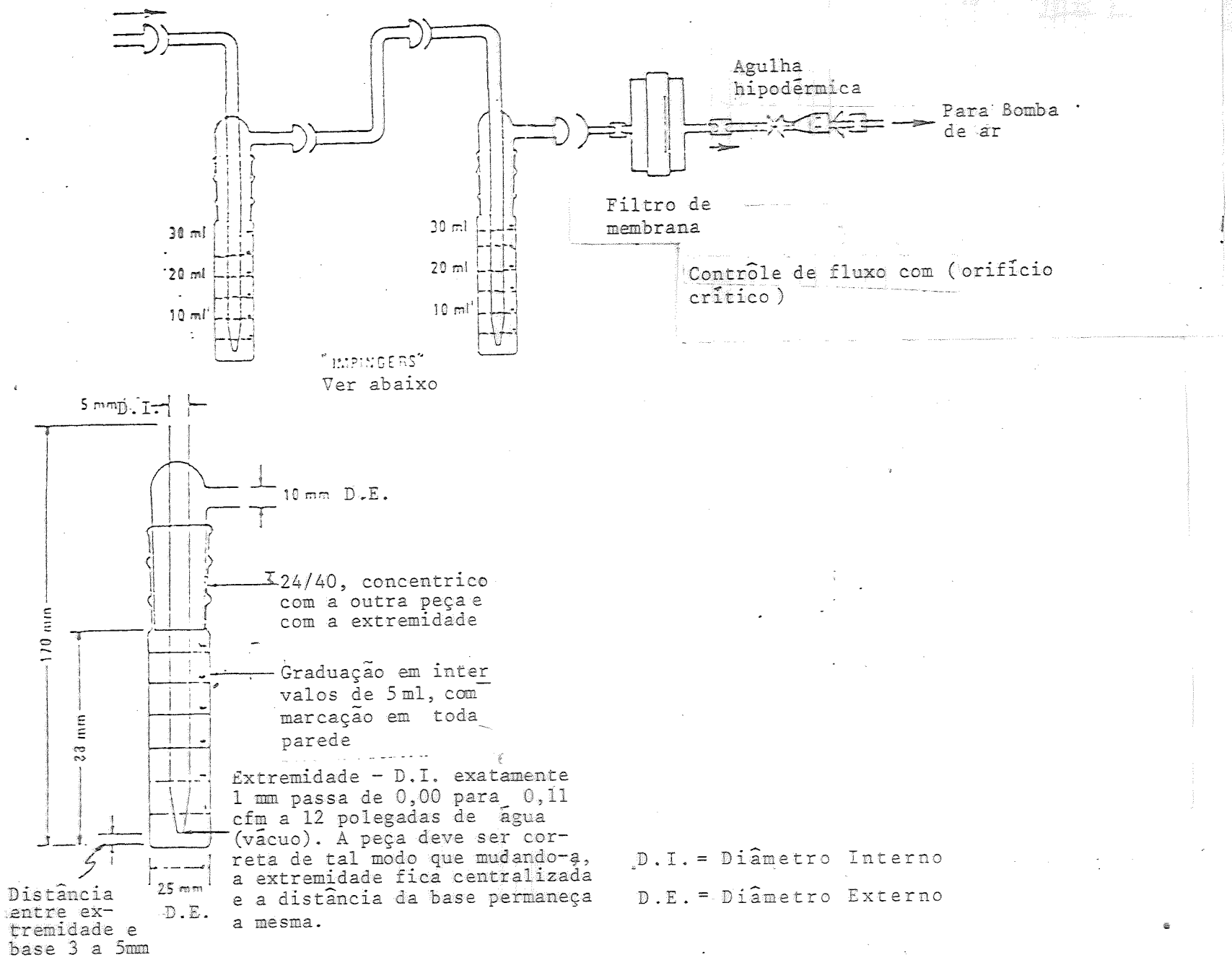

Figura 2. TREM DE AMOSTRAGEM

BIBLIOTECA	
DEVOLVER EM	DEVOLVER EM

Data Anais: 28/5/91

28/5/91