

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62542

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 03.II.1969 (P 131 510)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15.VIII.1971

Kl. 42 I, 4/03

MKP G 01 n, 31/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: Janina Czenczek, Halina Siekierzyńska

Właściciel patentu: Instytut Spawalnictwa, Gliwice (Polska)

Sposób oznaczania ozonu powstającego w procesach spawalniczych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oznaczania ozonu powstającego w procesach spawalniczych.

Ze znanych dotychczas metod oznaczania stężenia ozonu w powietrzu najpopularniejszą jest metoda oparta na reakcji utleniania ozonem jodku potasu, stosowana w wielu modyfikacjach. Wszystkie modyfikacje stosują dwa etapy pracy: bezpośrednie przeciąganie powietrza przez płuczki absorbcyjne zawierające roztwór jodku potasu a następnie oznaczanie wydzielonego jodu drogą fizycznej lub chemicznej analizy. Oznaczona ilość jodu uważana jest jako równoważna ilość przereagowanego ozonu, zakładając, że wynik obarczony jest błędem spowodowanym współreakcją innych utleniaczy a zwłaszcza dwutlenku azotu.

W zależności od modyfikacji stosowane są roztwory jodku potasu o różnym pH, różnych stężeniach i w różnych ilościach, oraz różne sposoby oznaczania wydzielonego jodu jak spektrofotometryczne, jodometryczne, potencjometryczne, przy czym jod oznaczany jest bezpośrednio lub pośrednio z ubytku jodku potasu lub ubytku ilości wprowadzonego równocześnie do roztworu absorpcyjnego tiosiarcznanu sodu. W niektórych metodach stosuje się wstępnie absorbery dla usuwania dwutlenku azotu z badanego powietrza.

Wadą wszystkich dotychczas znanych metod jest długi okres czasu potrzebny do przeciągnięcia wymaganej ilości powietrza przez absorbery oraz nieunikniony błąd pomiarów powodowany współre-

2

akcją innych utleniaczy. Wady te stwarzają całkowitą nieprzydatność metod dla oznaczania ozonu w warunkach prac spawalniczych.

Celem wynalazku jest usunięcie wymienionych wad dla umożliwienia oznaczania ozonu powstającego w warunkach prac spawalniczych.

Zadaniem technicznym jest opracowanie sposobu oznaczania ozonu.

Cel ten osiągnięto przez opracowanie sposobu oznaczania ozonu, którego istotą jest wprowadzenie w nadmiarze kwasu sulfanilowego do roztworu absorbcyjnego przed oznaczeniem jodu.

Sposób według wynalazku realizowany jest na urządzeniu przedstawionym na rysunku. Składa się ono ze szklanej butli 1 dostosowanej do wytworzenia w niej możliwie maksymalnej próżni. Butla 1 zabezpieczona jest filcową okładziną oraz drucianą siatką. Butla 1 połączona jest z gazową płuczką 2 ze szklanym spiekem, a następnie z fleometrem 3 i ssącym urządzeniem 4.

Opracowana metoda nadaje się specjalnie do pomiarów stężeń ozonu powstającego w procesach spawalniczych z uwagi na możliwość pobierania badanego powietrza w krótkim okresie czasu oraz na oznaczanie go w obecności dużych stężeń tlenków azotu.

Oznaczanie ozonu w obecności tlenków azotu polega na absorpcji obu tych gazów w zbuforowanym do pH 7 1%-owym roztworze jodku potasu, miareczkowym oznaczeniu wydzielonego jodu tio-

siarczanem sodu i oznaczaniu stężenia azotynów w roztworze pochłaniającym. Na podstawie oznaczonego stężenia azotynów oblicza się stechiometrycznie ilość jodu wydzielonego przez tlenki azotu z roztworu jodku potasu. Jod wydzielany przez ozon

równa się różnicy jodu oznaczonego miareczkowo i jodu odpowiadającego stężeniu azotu. Oznaczenie wydzielonego jodu przeprowadza się jodometrycznie modyfikując klasyczną metodę polegającą na miareczkowaniu wolnego jodu tiosiarczanem w środowisku kwaśnym. Metoda klasyczna zawodzi w obecności jonów azotynowych znajdujących się w znacznych ilościach w roztworze pochłaniającym, na skutek reakcji dwutlenku azotu z powietrza z jodkiem potasu. Jony azotynowe wywiązują dodatkowo wolny jod we wtórnej reakcji z jodkiem potasu, a ponadto katalizują reakcję tlenu z powietrza z jodkiem potasu wywiązującą dodatkowe ilości jodu.

Te niepożądane reakcje jonów azotynowych niweczy wprowadzenie w nadmiarze wodnego roztworu kwasu sulfanilowego do roztworu pochłaniającego przed zakwaszeniem go do miareczkowania. Kwas sulfanilowy wiąże jony azotynowe w trwałe związki dwuazoniowe, nieprzeszkadzające w procesie miareczkowania. Oznaczony w efekcie jod jest równoważny przereagowanej ilości ozonu i dwutlenku azotu.

Dla określenia ilości jodu pochodzącej z reakcji dwutlenku azotu oznacza się ilość azotynów w roztworze znaną metodą Griess'a — Ilosvay'a wykorzystując obecny już w roztworze związek dwuazoniowy. Z oznaczonej ilości azotynów w roztworze oblicza się równoważną ilość jodu wydzielonego przez tlenki azotu, po czym odejmuje się od sumy oznaczonego jodu pochodzącego z reakcji ozonu i dwutlenku azotu z jodkiem potasu. Pozostała ilość jodu przelicza się na stężenie ozonu w powietrzu.

Przykład oznaczania ozonu powstającego w procesie cięcia plazmowego:

Badane powietrze pobrano do butli 1 o pojemności 24,6 litra w czasie cięcia aluminium plazmą wytworzoną przez azot. Butla znajdowała się w odległości 0,5 metra od palnika plazmowego. Ciśnienie w butli przed poborem wynosiło 5 milimetrów słupa rtęci. Po poborze do butli podłączono za pomocą krótkiego węża igielitowego 1%-owego roztworu jodku potasu i 10 mililitrów 0,001 tiosiarczanu sodu, a następnie przeciągano powietrze z butli 1 za pomocą ssącego urządzenia 4 z szybkością 1 litra na minutę. Powietrze z butli przeciągano w ciągu 60 minut. Po tym okresie dodano 5 ml około 0,002 normalnego roztworu jodu, 6 mililitrów kwasu sulfanilowego celem związania w roztworze azotynów powstałych z zaabsorbowanych tlenków azotu i zakwaszono 0,6 mililitrami 1 normalnego kwasu solnego.

Wydzielony jod zmiareczkowano 0,001 normalnym tiosiarczanem sodu w obecności skrobi. Ilość tiosiarczanu sodu zużytego do zmiareczkowania wynosiła 0,49 mililitra. Po zmiareczkowaniu do roztworu dodano 6 mililitrów α — naftyloaminy i po 15 minutach zmierzono na spektrofotometrze

„Spekol” transmisję roztworu, która wynosiła 55%. Stężenie azotynów odczytano z krzywej wzorcowej, którą uprzednio sporządzono. Na zmiareczkowanie 5 mililitrów wprowadzonego uprzednio roztworu jodu zużyto 9,7 mililitra 0,001 normalnego roztworu tiosiarczanu sodu.

Obliczanie stężenia ozonu:

a — ilość mililitrów tiosiarczanu sodu zużyta do zmiareczkowania jodu wydzielonego przez ozon i dwutlenek azotu:

$$a = 10,49 - 9,7 = 0,79$$

$$a = 0,79 \text{ ml}$$

10,49 — ilość mililitrów 0,001 normalnego tiosiarczanu sodu, wprowadzona do roztworu pochłaniającego i zużytego na zmiareczkowanie wydzielonego jodu.

9,7 — ilość mililitrów 0,001 normalnego tiosiarczanu sodu zużyta na zmiareczkowanie wprowadzonego do roztworu jodu.

b — ilość miligramów azotynów oznaczonych w całej próbce:

$$b = 0,00466 \frac{48,09}{14,2} = 0,0158$$

$$b = 0,0158 \text{ mg}$$

0,00466 — stężenie azotynów odczytane na krzywej wzorcowej odpowiadające transmisji 55%.

48,09 — całkowita objętość roztworu badanego

14,2 — objętość próbki wzorcowej

V_0 — Objętość powietrza w butli przeliczona na warunki normalne:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273 (P - p)}{(273 + t) \cdot 760}$$

V_t — objętość butli w litrach w temperaturze otoczenia — 24,6

P — ciśnienie barometryczne w milimetrach słupa rtęci — 732

p — ciśnienie na manometrze butli przed poborem badanego powietrza w milimetrach słupa rtęci — 5

t — temperatura powietrza w stopniach Celsjusza w miejscu pobrania próbki — 21

$$V_0 = \frac{24,6 \cdot 273 (732 - 5)}{(273 + 21) \cdot 760} = 21,9$$

$$V_0 = 21,9 \text{ l}$$

x — stężenie ozonu w miligramach na litr badanego powietrza

$$x = \frac{0,189 (a \cdot 0,127 - b \cdot 2,76)}{V_0}$$

gdzie:

0,189 — ilość miligramów ozonu wydzielającego 1 miligram jodu z roztworu jodku potasu

0,127 — ilość miligramów jodu związanego przez 1 mililitr 0,001 normalnego roztworu tiosiarczanu sodu

2,76 — ilość miligramów jodu wydzielonego przez 1 miligram dwutlenku azotu z roztworu jodku potasu

$$x = \frac{0,189(0,79 \cdot 0,127 - 0,0158 \cdot 2,76)}{21,9}$$

$$x = 0,00049 \text{ mg/l}$$

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oznaczania ozonu powstającego w procesach spawalniczych, przez przepuszczanie odmie-

rzanej ilości analizowanego powietrza przez roztwór absorbacyjny składający się z jodku potasu i tiosiarczanu sodu a następnie miareczkowe oznaczanie wydzielonego jodu, **znamiennym tym**, że badane powietrze pobiera się w dowolnie krótkim czasie do próżniowej butli (1) a następnie po przeciągnięciu przez gazową płuczkę (2) z roztworem absorbacyjnym, wprowadza się do tego roztworu w nadmiarze kwas sulfanilowy, przed oznaczeniem jodu.

