

DRAGAN M. MARKOVIĆ¹
DRAGAN A. MARKOVIĆ²
DESANKA M. ŠULIĆ³

¹Institut za fiziku, Beograd

²Fakultet za fiziku hemiju,
Beograd

³Vojna akademija, Beograd

NAUČNI RAD

546.214:661.92:543.26

ULOGA I ZNAČAJ OZONA U ATMOSFERSKOJ HEMIJI I METODE NJEGOVOG ODREĐIVANJA

Cilj ovog rada je da ukaže na ulogu i značaj ozona za živi svet i čitavu našu planetu, a zatim prikaže metode za njegovo određivanje. Konstruisana je aparatura za određivanje ozona u vazduhu, prvenstveno tamo gde mu je koncentracija povećana usled njegove produkcije, naročito za industrijske svrhe. Aparatura je jednostavna za rukovanje, jeftina i transportabilna tako da se bez velikih poteškoća može prenositi sa jedne lokacije na drugu. Ova aparatura radi na elektrohemijском principu određivanja ozona u vazduhu.

Ozon (ime potiče od grčke reči *ozein* što znači "mirisati") je alotropska modifikacija kiseonika čiji se molekul sastoji od tri atoma kiseonika, O₃. Pod normalnim uslovima to je plavičast gas koji se na -112,4 °C kondenzuje u tečnost tamno plave boje. U vodi se ozon rastvara bolje od kiseonika i azota. Na nižim temperaturama ozon je dosta postojan, dok na sobnoj temperaturi polako, a na višoj brzo prelazi u običan kiseonik uz oslobađanje toplote. Ozon je jako oksidaciono sredstvo tako da oksiduje sve metale izuzev zlata, platine i iridijuma. Degradirajuće deluje na gumu, plastiku, ulja, boje te kao takav može bit jako štetan za crkvene i muzejske eksponate kao i za druge predmete. Takođe nepovoljno deluje na čoveka, životinje i biljke [1].

Karakteriše ga i baktericidno dejstvo pa se primeњуje u medicini, a zbog vrlo brze reaktivnost sa organskim materijalima koristi se za prečišćavanje pijaćih i otpadnih voda.

ULOGA I ZNAČAJ OZONA U ATMOSFERI

Veoma važan vid lokalnog zagađenja je smog koji nastaje kao posledica temperaturske inverzije. U odsustvu horizontalnog kretanja vazduha u nižim slojevima atmosfere zaostaju hladniji slojevi vazduha, dok topliji vazduh odlazi u više slojeve. Zbog toga je onemogućeno vertikalno strujanje vazduha, čija je posledica porast koncentracije zagađivača u prizemnom sloju atmosfere. U tom se slučaju vazduh iznad naselja praktično pretvara u jedan zatvoren sistem u kome se povećava koncentracija zagađujućih supstanci koje mogu imati značajne posledice po živi svet.

Razlikujemo po tipu i vrsti fotohemijски i londonski tip smoga. Fotohemijски smog se javlja u toku toplijih perioda kada je sunčano, a vlažnost vazduha mala u oblastima gde je gustina automobilskog saobraćaja velika. Ugljovodonici, azot-monoksid, NO i ugljen-dioksid,

CO₂, su primarni konstituenti fotohemijskog smoga koji direktno dospevaju u atmosferu putem izduvnih gasova automobila pri sagorevanju goriva. Azot-dioksid, NO₂ i ozon su sekundarni zagađivači koji nastaju reakcijama primarno stvorenih zagađivača. Lančane reakcije koje se odigravaju u fotohemijskom smogu su inicirane sunčevom svetlošću.

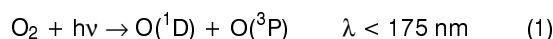
Londonski tip smoga se uglavnom javlja u zimskim mesecima pri povećanoj koncentraciji SO₂ usled sagorevanja, koji reakcijom oksidacije prelazi u SO₃ na česticama gvožđa i vanadijuma na kojima se nalaze u apsorbovanom obliku. Ove čestice se ponašaju kao katalizatori u reakciji oksidacije, nakon koje se pod uticajem vlage iz vazduha sumpor-trioksid prevodi u sumpornu kiselinu, H₂SO₄. Londonski tip smoga je uglavnom karakterističan za industrijske i urbane sredine. Izuzetno štetno utiče na zdravlje plućnih, srčanih i nervnih bolesnika.

U normalnim uslovima ozon je prisutan u atmosferi, uglavnom kao posledica dejstva ultravioletnog, UV zračenja na kiseonik i kao produkt reakcija u kojima učestvuje nascentni kiseonik.

Atmosfera se može podeliti po homogenosti u dve velike oblasti: homosferu i heterosferu. Oblast atmosfere do 100 km predstavlja homosferu čije su karakteristike: stalan odnos azota, kiseonika i inertnih gasova, gde se supstance uglavno nalaze u obliku molekula mada postoje i u obliku atoma i radikala.

Unutar homosfere nalaze se: troposfera, stratosfera i mezosfera.

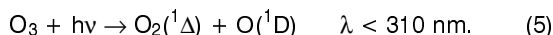
Troposfera se u predelu ekvatora prostire do 17 km visine, dok u predelu pola do 8-9 km visine. Temperatura u gornjoj granici troposfere je od -50°C do -85°C. Stratosfera predstavlja sloj iznad troposfere do visine od 40 km. Mezosfera se prostire od 50 km do 80 km visine gde sa porastom visine temperatura opada. Termosfera je iznad 80 km visine gde temperatura raste sa porastom visine. Ozonosfera je tanak sloj u atmosferi između 20 km i 40 km visine gde se odvijaju procesi stvaranja:



Adresa autora: D. Šulić, Vojna Akademija, VP 2977, Veljka Lukića Kurjaka 33, 11000 Beograd; e-mail: dsulic@phy.bg.ac.yu
Rad primljen: Decembar 30, 2002
Rad prihvaćen: Mart 28, 2003



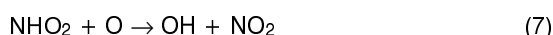
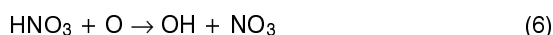
i razlaganja molekula ozona po mehanizmu koji je identičan onome koji je Chapman [2] 1930. godine postavio za fotolitičko razlaganje ozona:



U prikazanom reakcionom mehanizmu prisutna komponenta M se u samoj hemiskoj reakciji ne menja, već doprinosi obogaćivanju reaktanta energijom.

Sistematskim merenjima koncentracije stratosferskog ozona od 1970. godine utvrđeno je da se koncentracija ozona neprekidno smanjuje [2] što za posledicu ima stvaranje "ozonskih rupa" (oštećeni delovi ozonskog sloja). Ozon na visinama od 18 km do 30 km formira štiti koji sprečava prodor štetnog UV zračenja na površinu Zemlje tako što ga delimično apsorbira. Smanjenjem debljine ozonskog sloja dolazi do većeg prodora štetnog UV zračenja na površinu Zemlje.

Azotovi oksidi (NO i NO₂), radikali kao i neke druge vrste jedinjenja imaju uticaja na osnovni reakcioni ciklus ozona. Za sledeće reakcije se može reći da direktno utiču na prekid lanca osnovnog mehanizma stvaranja ozona:



Smatra se da skoro celokupne količine proizvedenog freona-11, CFC1₃, i freona-12, CF₂Cl₂, lako difunduju u više slojeve atmosfere i da su inertne u troposferskim uslovima. Proces fotodisocijacije hidroperoksidnih radikala i NO₂ se odvijaju u stratosferi gde nastali produkti učestvuju u razaranju ozonskog sloja. Osim freona-11 i freona-12, javljaju se i drugi halogeni derivati od kojih su naročito važni haloni koji sadrže brom. Prihvaćeni mehanizam razaranja ozona [2] može se prikazati sledecim reakcijama:

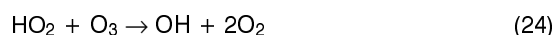


Dok se količina stratosferskog ozona smanjuje dolazi se povećanje troposferskog. Ovo povećanje količine ozona u troposferi direktno je povezano sa nastajanjem fotohemijskog smoga u regionalnim razmerama.

Ukoliko je atmosfera nezagađena i nema prisutnih isparljivih organskih jedinjenja u tom slučaju se uspostavlja pseudo ravnotežno stanje [3], gde dolazi do produkcije ozona koja se može predstaviti reakcijama definisanim jednačinama (1-3).

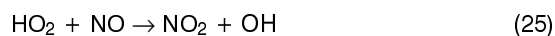
Ovako stvoren ozon se zatim troši reagujući sa azot-monoksidom po reakciji definisanoj jednačinom (12).

Da li će se ozon trošiti ili nastajati u prizemnom nezagađenom sloju vazduha može biti određeno sadržajem NO_x (NO₂ ili NO) u troposferi. U predelima koji nisu zagađeni, gde je sadržaj NO_x manji od 0,05 ppb dolazi do opadanja koncentracije ozona po reakcionom mehanizmu:



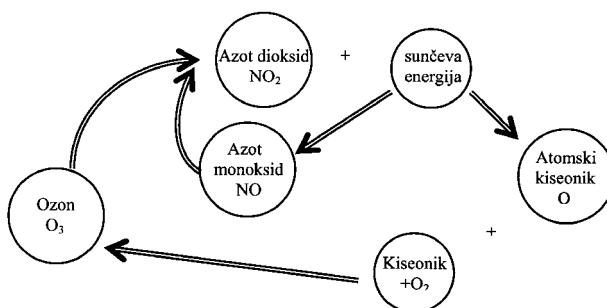
uz učešće hidroperoksi radikala, HO₂, kao intermedijera.

Do stvaranja ozona dolazi u predelima sa visokim koncentracijama NO_x. U tom sličaju hidroperoksidiradikali i organski peroksidiradikali imaju dominantnu ulogu u oksidaciji NO koja se odigrava na sledeći način:



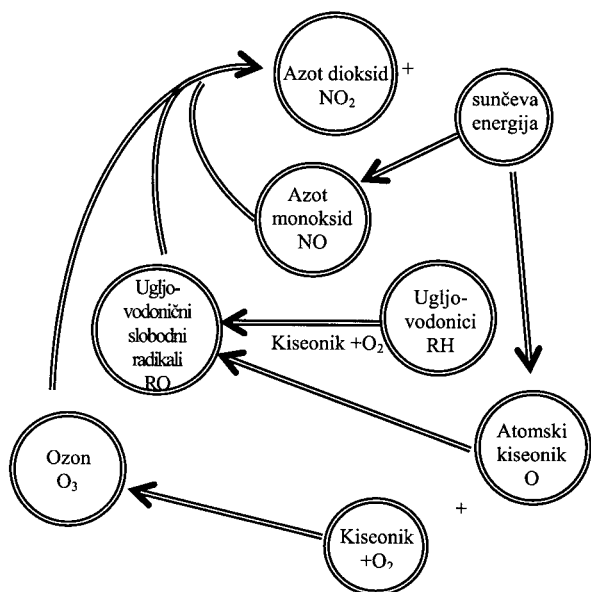
Na slikama 1 i 2 prikazane su sheme fotodisocijacije azot-dioksida i prateće reakcije u čistom nezagađenom i zagađenom vazduhu [3].

Ukoliko je u prizemnom sloju prisutan povećan sadržaj ugljovodonika (nezasićeni i halogeni derivati ugljovodonika) koji su reaktivni, dolazi do narušavanja pseudo ravnoteže i tada NO ulazeći u sekundarne reakcije stvara peroksiacetalnitrat (PAN). Proces stvaranja ozona i peroksiacetalnitrata se odvijaju po mirnom i sunčanom vremenu dajući smog. Narušavanje pseudo rav-



Slika 1. Fotodisocijacija NO₂ i prateće reakcije u čistom nezagađenom vazduhu.

Figure 1. Electrodissociation of NO₂ and the accompanying reactions in clear non-polluted air



Slika 2. Fotodisocijacija NO_2 i prateće reakcije u zagađenom vazduhu. Dolazi do akumulacije ozona, koji se ne troši jer se sada NO oksiduje sa organskim radikalima do NO_2 .

Figure 2. Photodissociation of NO_2 and the accompanying reactions in non-clear and polluted air where ozone is accumulated (ozone is not consumed because NO oxidation takes place in reactions with organic radicals)

noteže ozona prikazana je na slici 2. Koncentracija ozona se počev od izlaska Sunca uvećava tokom dana i svoj maksimum dostiže u ranim popodnevnim časovima.

UTICAJ POVEĆANOG SADRŽAJA TROPOSFERSKOG OZONA

Kada se pomene ozon uglavnom se pomisli na ozon koji je prisutan u stratosferi i koji je koristan, zato što formira ozonski štit koji apsorbuje deo štetnog UV zračenja. Stalnim merenjima koncentracija ozona u stratosferi utvrđeno je da se ona smanjuje što uslovljava nastajanje "ozonskih rupa".

Glavni reaktanti tog reakcionog mehanizma su oksidi azota i freoni (hlorni derivati ugljovodonika ali i drugi halogeni derivati od kojih posebno treba izdvojiti one koji sadrže brom). Povećanje sadržaja azotovih oksida u stratosferi može biti uzrokovano izduvnim gasovima superosobnih aviona i svemirskih letilica. Freoni su inertni u troposferi i kao jedinjenja relativno malih masa sporo difunduju u stratosferu gde dolazi do njihove fotodisocijacije i izdvajanja atomskog hlora i broma koji direktno učestvuju u katalitičkom razaranju ozona.

S obzirom da raspodela ozona nije homogena u najnižim slojevima atmosfere, vrše se sistematska merenja koncentracija troposferskog ozona koja imaju za cilj utvrđivanje njegove vremenske i prostorne raspodele. Na taj način se olakšava put ka pronalazenju njegovih izvora i mogućnosti izbegavanja posledica, po životnu sredinu koje bi mogle biti prouzrokovane tim porastom koncentracije ozona. Važno je napomenuti da na raspodelu ozona utiču: temperatura, vlažnost vazduha, pravac

i brzina vetra, dužina trajanja i intenzitet sunčanog perioda tokom dana. Najmanja koncentracija ozona se beleži zimi, a najveća u toplim letnjim mesecima. Osim sezonskih promena u koncentraciji javljaju se i promene u toku dana. Najmanje koncentracije su tokom noći i ranim jutarnjim časovima dok su maksimalne u ranim popodnevnim časovima.

Ozon je jak oksidans te kao takav ispoljava svoje štetno dejstvo na čoveka, biljke, životinje i celokupno naše okruženje. "Ozon je jedan od najvažnijih polutanata na koji treba da se obrati posebna pažnja. Ozbiljni zdravstveni efekti kod stanovništva i značajna oštećenja vegetacije odigravaju se pri povećanim koncentracijama u njihovoj sredini" [4].

Štetno delovanje ozona na čoveka ispoljava se napadom na sluzokožu disajnog trakta i alveole. Kašalj, suvoća grla i bol u grudnom košu prouzrokovani su pri kratkotrajnim izlaganjima uticaja ozona. Pri koncentracijama od 100 ppb stvara se osećaj zamora u toku fizičke aktivnosti, dok dugotrajno izlaganje izaziva oštećenja pluća. Posebno su deca i hronični bolesnici osetljiviji na dejstvo ozona.

Ozon u kombinaciji sa sumpor-dioksidom i azotovim oksidima doprinosi više od 90% u ukupnim gubicima prinosa ratarskih i povrtarskih kultura. Od vidljivih promena na biljkama pri višestrukoj izloženosti koncentracijama ozona od 100 ppb opažaju se sledeće promene: smanjanje površine lista, smanjenje visine stabljike, smanjenje mase korena, smanjenje broja i veličine cvetova što za posledicu ima produženje vremena cvetanja i sazrevanja čime se smanjuje prinos.

Ozon svoje oksidaciono i destruktivno dejstvo ispoljava tako što uništava ikone, freske, većinu organskih boja, muzejske eksponate, tekstil, sintetička vlakna, razne gumene, plastične i druge materijale.

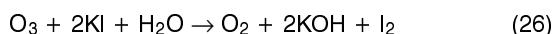
Povećanjem sadržaja ozona u troposferi povećava se oksidaciona sposobnost atmosfere. Gasovi koji su emitovani u procesima sagorevanja, SO_2 i NO_x oksiduju se do najstabilnijih oksida koji se rastvaraju u kapljicama vode prelazeći u sumpornu kiselinu (H_2SO_4) i azotnu kiselinu (HNO_3) koje spadaju u jake kiseline. Na taj način se stvaraju kisele kiše, koje su izuzetno štetne kako za vegetaciju tako i za različite objekte i predmete [5].

METODE ZA MERENJE KONCENTRACIJE OZONA U VAZDUHU

Metode za određivanje koncentracije ozona u vazduhu se veoma često međusobno upoređuju i stalno usavršavaju zbog velikog značaja ozona za čovekovu okolinu. One se uglavnom mogu podeliti na hemijske, elektrohemijske i UV apsorpcione metode [6]. Međutim, u okviru ovih metoda razvijaju se i unapređuju različite eksperimentalne tehnike čiji je cilj da se što jednostavnije, tačnije i što brže odredi koncentracija ozona u većem broju ispitivanih uzoraka vazduha. Takve metode su: GFT (gasno-fazna titracija), jonska hromatografija, spektrofotometrija i hemiluminescencija [7,8,9].

Najstarija i verovatno najviše primenjivana metoda za određivanje ozona je hemijska. Kroz pufersani ras-tvor koji sadrži kalijum-jodid prolazi poznata zapremina

vazduha u kojoj se nalazi ozon koji reaguje sa jodidnim jonima dajući jod. Jod nastao u reakciji sa ozonom reaguje zatim sa natrijum-tiosulfatom poznate koncentracije. Na osnovu izmerene koncentracije joda koji stupa u reakciju sa natrijum-tiosulfatom izračunava se koncentracija ozona u probi. Proces se može predstaviti sledećim jednačinama:



Elektrohemijska metoda je principijelno slična hemijskoj. Elektrohemijska ćelija se sastoji od platinske katode i srebrne anode, u kojoj se nalazi puferisani rastvor kalijumjodida. Ozon koji se nalazi u mehurićima vazduha prolazi kroz rastvor i oksiduje jodidne jone u jod. U elektrohemijskom sistemu odigravaju se oksido-redukcione reakcije. Na katodi se odigrava reakcija redukcije joda, dok na anodi dolazi do procesa oksidacije. Same reakcije se mogu prikazati na sledeći način:



I_2 koji nastaje u reakciji sa ozonom odmah reaguje sa $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Nakon što celokupna količina $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ izreaguje sa I_2 , novo nastala količina I_2 počinje elektrohemijsku reakciju na elektrodama koja se prati preko potencijostata ili pisača. Na osnovu poznate količine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, koja je izreagovala sa I_2 izračunava se koncentracija ozona. Uočava se direktna zavisnost utrošenog $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sa koncentracijom ozona u ispitivanom gasnom uzorku.

Metoda apsorpcije UV zračenja je zasnovana na osobini ozona da apsorbuje ultravioletno zračenje. Maksimum apsorpcije se nalazi na $\lambda = 254 \text{ nm}$, pri čemu za proces apsorpcije važi Lamber-Berov zakon (Lambert-Beer):

$$I = I_0 e^{-\alpha d c} \quad (30)$$

gde je:

I_0 – intenzitet upadnog zračenja

I – intenzitet zračenja nakon prolaska kroz uzorak

α – apsorpcioni koeficijent ozona na $\lambda = 254 \text{ nm}$

l – dužina optičkog puta kroz uzorak

c – koncentracija ozona.

Na osnovu merenja apsorpcije ultravioletnog zračenja na $\lambda = 254 \text{ nm}$ uzoraka vazduha koji se nalaze u kvarcnoj kiveri pri konstantnom pritisku i temperaturi izračunava se koncentracija ozona u njima.

Kvantitativna merenja GFT metodom se zasnivaju na reakciji O_3 sa NO koja se može predstaviti jednačinom:



iz koje sledi:

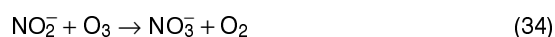
$$\Delta \text{O}_3 = \Delta \text{NO} \quad (32)$$

$$(\text{O}_3^i - \text{O}_3^f) = (\text{NO}^i - \text{NO}^f), \quad (33)$$

gde se oznake (i) i (f) u eksponentima odnose na početne odnosno krajnje koncentracije ozona i azotmonoksida.

Iz jednačina (31), (32) i (33) uočava se direktna zavisnost između izreagovanog ozona i azotmonoksida, tako da se na osnovu poznavanja koncentracije azotmonoksida pre stupanja u reakciju i merenja njegove koncentracije nakon reakcije sa ozonom može odrediti koncentracija ozona u ispitivanom uzorku vazduha.

Uvođenje poznatih koncentracija NO i ispitivane količine vazduha u kome se nalazi O_3 , vrši se preko flo-umetara u dva balona koji su međusobno spojeni. Na osnovu poznate koncentracije NO na ulazu u balon i određivanja koncentracije NO na izlazu iz balona, nakon reakcije sa ozonom prisutnim u ispitivanom uzorku vazduha, određuje se koncentraciju ozona. Na osnovu reakcije ozona sa nitritima poznate koncentracije, može se uspešno odrediti koncentracija ozona u ispitivanom uzorku vazduha. Specijalno za te svrhe napravljen je uzorkivač u kom se nalaze filtri od staklenih vlakana sa nanetim nitritom. Hemijska reakcija koja se odigrava između ozona prisutnog u ispitivanom uzorku vazduha i nitritnih jona može se predstaviti na sledeći način:

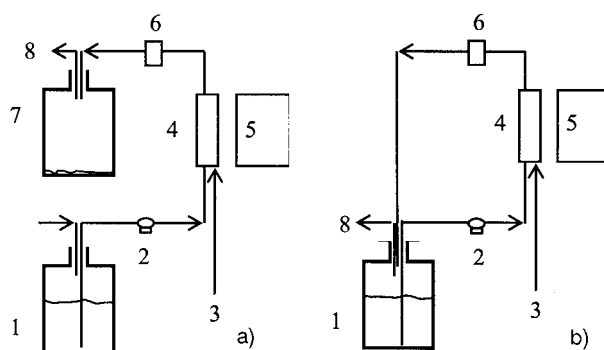


Posle uzorkovanja uzorka vazduha u kome se nalazila nepoznata koncentracija ozona filtri se spiraju ultra čistom dejonizovanom vodom. Nakon toga se analiziraju nitratri joni jonskom hromatografijom i na osnovu određivanja njihove koncentracije izračunava se koncentracija ozona prisutnog u uzorku analiziranog vazduha.

Spektrofotometrijska određivanja koncentracija ozona u ispitivanim uzorcima vazduha se principijelno zasnivaju na reakciji ozona sa nekim reaktantom čiji se produkti mogu kvantitativno odrediti spektrofotometrijski. Na osnovu kvantitativnih određivanja nastalih produkata indirektno se određuje koncentracija ozona u ispitivanim uzorcima vazduha [8,9]. Ako se ozon prisutan u uzorku vazduha uvodi u rastvor koji sadrži kalijumjodid i natrijum-tiosulfat dolazi do već pomenutih reakcija 26 i 27. Nastali jod iz reakcije jodida sa ozonom trenutno reaguje sa natrijumtiosulfatom. Neizreagovanom tio-sulfatu se po završetku uzorkovanja dodaje poznata količina joda. Višak joda koji je dodat meri se spektrofotometrijski na talasnoj dužini od $\lambda = 352 \text{ nm}$, a zatim izračunava koncentracija ozona u analiziranom uzorku. Spektrofotometrijski se ozon prisutan u uzorcima vazduha takođe može odrediti i sa 4,4'-dimetoksistilbenom, 1,2-di(4-piridil)etilenom i diacetildihidrolutidinom [9].

Veoma visoka osetljivost određivanja ozona može se postići korišćenjem hemiluminiscencije. Nađeno je da indigo-5,5'-disulfonat daje relativno jaku hemiluminiscentnu reakciju sa ozonom [9], koja je iskorišćena za određivanje koncentracije ozona u uzorcima vazduha. Na slici 3 prikazana je šema aparature za određivanje ozona u vazduhu hemiluminiscencijom.

Rastvor reagensa se kontinualno upumpava u Pyrex staklenu reakcionu ćeliju sa klipnom pumpom napravljenom od inertnog materijala. Uzorak gasa prolazi



Slika 3. Protočni sistem za određivanje ozona hemiluminiscencijom: a) normalni protočni sistem; b) sa recikliranjem reagensa: 1. rezervoar za reagense, 2. pumpa, 3. ulaz uzorka gasa, 4. reakciona ćelija, 5. fotomultiplikator, 6. peristatička pumpa, 7. separator gas–rastvor, 8. odušak za ispušak gasa

Figure 3. Flow system for ozone detection in air by the chemiluminescence method: a) Normal flow system; b) Flow system with recycling of reagents: 1. Reservoir for reagents; 2. Pump; 3. Gas sample (inlet); 4. Reaction cell; 5. Photoamplifier; 6. Peristaltic pump; 7. Separator gas–solution; 8. Gas vent.

kroz reakcioni rastvor gde dolazi do hemiluminiscentne reakcije koja se detektuje na fotomultiplikatoru, a zatim se sve peristatičkom pumpom izvlači u separator gas–rastvor. Ova merenja su kontinualna i zahtevaju strogo kontrolisane brzine ubacivanja rastvora reagensa i uzorka vazduha u reakcionu ćeliju, a takođe u njihovo izvlačenje iz reakcione ćelije u separator. U slučaju produženog merenja ozona u vazduhu rastvor iz reakcione ćelije se nakon razdvajanja ponovo vraća u rezervoar, koji sadrži reagens tj. reciklira se.

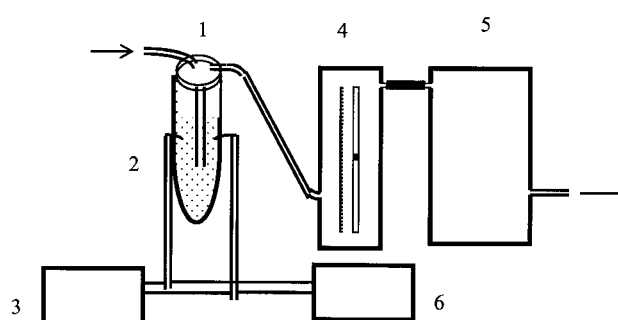
Za hemiluminiscentno određivanje ozona sa indigo–5,5’–disulfonatom može se reći da se pored visoke osetljivosti i male količine uzorka uspešno koristi pri kontinualnim merenjima ozona bilo da je prisutan u gasnoj ili tečnoj fazi.

PRENOSNA ELEKTROHEMIJSKA APARATURA ZA ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE OZONA (OKSIDANASA) U VAZDUHU

U okviru ovih ispitivanja napravljena je prenosna elektrohemijaska aparatura za određivanje koncentracije ozona, kao i drugih oksidanasa, koji se nalaze u vazduhu (shema je prikazana na slici 4).

Izgrađena aparatura za određivanje ozona elektrohemijaskim putem ispitana je ozonom koji je generisan pomoću UV lampe u laboratorijskim uslovima. Kao izvor ozona pored UV lampe mogu se koristiti uređaji koji rade na bazi gasnog pražnjenja. Poteškoću u radu predstavlja izbor izvora koji će dati tačno određenu koncentraciju ozona. Dobijanje ozona pomoću UV lampe uslovno predstavlja konstantan izvor u datim uslovima rada.

U elektrohemijaskoj ćeliji se nalazi apsorpcioni pufersani rastvor 0,1 mol/dm³ H₃BO₄ koji sadrži 30 g KI po jednom litru rastvora i tačno određena i dodata zapremina standardnog rastvora 0,01 mol/dm³ Na₂S₂O₃.



Slika 4. Prenosna elektrohemijaska aparatura za određivanje koncentracije ozona (oksidanasa) u vazduhu: 1) elektrohemijaska ćelija, 2) elektrode (Pt – katoda; Ag – anoda), 3) jednosmerni izvor konstantnog napona, 4) protokomer, 5) membranska vakuum pumpa, 6) pisac

Figure 4. Mobile electrochemical unit for the determination of the ozone concentration (oxidizing agents) in air: 1. Electrochemical cell; 2. Electrode (Pt – cathode; Ag – anode); 3. DC source; 4. Flowmeter; 5. Vacuum pump; 6. Recorder.

Prilikom prolaska uzorka vazduha (0,6 lit/min) koji sadrži ozon kroz elektrohemijasku ćeliju u kojoj se nalaze KI i Na₂S₂O₃ dolazi do već pomenutih hemijskih reakcija (27 i 28).

Na elektrodama koje su zaronjene u puferski rastvor sa KI i Na₂S₄O₆ održava se konstantan napon na 350 mV. Elektrode se polarizuju i između njih prolazi struja vrlo slabog intenziteta. Kao što je prikazano u jednačinama 27 i 28 vidi se da ozon reaguje sa I⁻ oksidujući ga do I₂ koji reaguje sa Na₂S₂O₃. U momentu kad celokupna količina Na₂S₂O₃ izreaguje u reakciji sa I₂, novonastali I₂ započinje reakciju na elektrodama. Na taj način se stvara struja koju preko pisaca možemo grafički pratiti i ona nam služi za utvrđivanje kraja hemijske reakcije ove svojevrsne elektrohemijske titracije. Koncentraciju ozona u uzorku vazduha moguće je odrediti na osnovu zavisnosti sa poznatom količinom utrošenog Na₂S₂O₃. Napravljena prenosna elektrohemijaska aparatura za određivanje koncentracije ozona (oksidanasa) u vazduhu veoma se lako i jednostavno može prenositi na različite lokacije zato što je male težine i što ne zauzima veliki prostor. Težina aparature je par kilograma i može se praktično smestiti na površini od 1 m².

Posebni značaj imaju merenja u prostorijama vodovoda i kanalizacije gde se ozon koristi za uništavanje bakterija i gde se mogu očekivati povećane koncentracije ozona.

U tabeli 1 su prikazani rezultati merenja koncentracije ozona u prostorijama vodovoda i kanalizacije u Beogradu u toku više dana.

Na osnovu dobijenih rezultata uočava se širok raspon izmerenih koncentracija ozona koje se kreću od 53 do 200 µg/m³. Maksimalno dozvoljena koncentracije ozona u radnim prostorijama je 100 µg/m³ [10], što ukazuje na činjenicu da je prilikom nekoliko merenja ona premašena kod polovine od ukupnog broja merenja. Od maksimalno dozvoljene koncentracije prekomerna koncentracija ozona je u rasponu od 17 do 100 µg/m³. Izmerne vrednosti ukazuju na neophodnost efikasnijeg

Tabela 1. Izmerene koncentracije ozona u prostorijama vodovoda i kanalizacije u Beogradu
Table 1. Determined concentration of ozone in the offices of the Water and Sewerage Works in Belgrade

Redni broj merenja	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Koncentracija O ₃ [µg/m ³]	93	53	200	117	64	72	110	87	107	175

sistema za ventilaciju u radnim prostorijama vodovoda i kanalizacije.

ZAKLJUČAK

Izuzetno je značajno da se sadržaj ozona u stratosferi ne smanjuje i ne stvaraju takozvane "ozonske rupe", zbog toga što slabi ozonski štiti, a time povećava prodor štetnog UV zračenja.

Ozon je jak oksidans pa povećan sadržaj u troposferi može štetno delovati na čoveka, životinje, biljke i razne materijale i predmete u njihovom okruženju. Takođe je štetno i njegovo indirektno dejstvo u troposferi time što se povećava oksidaciona sposobnost atmosfere. Na taj način se gasovi emitovani u procesu sagorevanja: SO₂ i NO_x oksiduju brže u prisustvu ozona stvarajući stabilne okside koji se rastvaraju u kapljicama vode i pretvaraju u sumpornu kiselinu (H₂SO₄) i azotnu kiselinu (HNO₃).

U zagađenoj sredini sa povećanim koncentracijama NO_x dolazi do produkcije ozona. Smanjenje koncentracije prizemnog ozona mora biti zasnovano na kontroli i smanjenju NO_x pre svega u saobraćaju kao i kontroli emisije isparljivih ugljovodonika, smanjenju potrošnje nafte i organskih rastvarača.

Napravljena prenosna elektrohemijaska aparatura za merenje koncentracije ozona u vazduhu se može uslovno tako zvati iz razloga što i svi drugi oksidansi koji reaguju sa KI dajući I₂ učestvuju u doprinosu na ukupni

iznos ozona. Tako se za ovu elektrohemijasku prenosnu aparaturu može reći da meri sumu oksidanasa u vazduhu, osim u sredinama gde je ozon prisutan u većim koncentracijama kao na mestima gde se on dodatno stvara.

LITERATURA

- [1] M. Tomašević, Z. Vukmirović, Zast. atm. **17** (3) (1989) 108
- [2] V. Dondur, Hemijaska kinetika, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1992 str. 192
- [3] D.S. Veselinović, I.A. Grzetić, S.A. Đarmati, D.A. Marković, Fizičko-hemijaski osnovi zaštite životne sredine, knjiga 1, Stanja i procesi u životnoj sredini, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1995 str. 439-441
- [4] T.E. Kleindienst, E.E. Hudgens, D.F. Smith, F.F. McElroy, J.J. Butalini, J. Air Waste Manage. Assoc. **43** (1993) 213
- [5] D.A. Marković, S.A. Đarmati, I.A. Grzetić, D.S. Veselinović, Fizičko-hemijaski osnovi zaštite životne sredine, knjiga II, Izvori zagađenja posledice i zaštita, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1996 str. 308.
- [6] C. Thljamon, Polimer Testing **3** (1982) 143
- [7] W.B. DeMore, M. Pataroff, Environ. Sci. Technol. **10** (1976) 897
- [8] P. Koutrakis, J.M. Wolfson, A. Bunyaviroch, S.E. Froehlich, K. Hirano, J.D. Mulik, Anal. Chem. **65** (1993) 211
- [9] K. Takeuchi, S. Kutsuna, T. Ibusi, Anal. Chem. Acta, **230** (1990) 183
- [10] JUS Z.B.O.001 "Maksimalno dozvoljene koncentracije škodljivih gasova, para i aerosola u atmosferi radnih prostorija i radilišta" (1991)
- [11] Službeni list SFRJ 45-91, (1991)

SUMMARY

THE ROLE AND IMPORTANCE OF OZONE FOR ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND METHODS FOR MEASURING ITS CONCENTRATION

(Scientific paper)

Dragan M. Marković¹, Dragan A. Marković², Desanka M. Šulić³

¹Institute of Physics, PP 57, 11000 Beograd

²Faculty of Chemistry, University of Belgrade, PP 137, Beograd

³Military Academy, VP 2977, 11000 Beograd

Depending on where ozone resides, it can protect or harm life on Earth. The thin layer of ozone that surrounds Earth acts as a shield protecting the planet from irradiation by UV light. When it is close to the planet's surface, ozone is a powerful photochemical oxidant that damage, icons, frescos, museum exhibits, rubber, plastic and all plant and animal life. Besides the basic properties of some methods for determining the ozone concentration in working and living conditions, this paper presents a detailed description of the electrochemical method. The basic properties of the electrochemical method are used in the construction of mobile equipment for determining the sum of oxidants in the atmosphere. The equipment was used for testing the determination of the ozone concentration in working rooms, where the concentration was at a high level and caused by UV radiation or electrostatic discharge. According to the obtained results, it can be concluded that this equipment for determining the ozone concentration in the atmosphere is very powerful and reproducible in measurements.

Key words: Ozone • Oxidant • Smog • Electrochemical method • Troposphere •
Ključne reči: Ozon • Oksidaciono sredstvo • Smog • Elektrohemijaska metoda • Troposfera •