

MINISTERSTVO VNITRA

Generální ředitelství Hasičského záchranného sboru České republiky
Kloknerova 26, pošt. příhr. 69, 148 01 PRAHA 414

Podle § 7 odst. 5 a v návaznosti na § 7 odst. 2 až 4 zákona č. 239/2000 Sb.,
o integrovaném záchranném systému a změně některých zákonů ve znění
pozdějších předpisů a podle § 26 odst. 1 a § 24 odst. 1 zákona č. 133/1985
Sb., o požární ochraně ve znění pozdějších předpisů
je vydáno

OSVĚDČENÍ O CERTIFIKACI METODIKY

Číslo : CERO 8/2022

Název metodiky:

Stanovení koncentrace ozónu

Dedikace

VI04000023

Zpracovatel metodiky:

Ing. Romana Friedrichová, Ph.D.

Ing. Anna Vyskočilová

Ing. Milan Růžička

Ing. Jan Karl

Ing. Ondřej Suchý

V Praze dne

24. 11. 2022



A handwritten signature in blue ink, which appears to be 'Daniel Miklós'.

brig. gen. Ing. Daniel Miklós MPA
náměstek generálního ředitele HZS ČR
pro prevenci a civilní nouzovou připravenost



VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE



Stanovení koncentrace ozónu

Zpracovali:	
MV-GŘ HZS ČR Technický ústav požární ochrany	Ing. Romana Friedrichová, Ph.D. Ing. Anna Vyskočilová Ing. Milan Růžička Ing. Jan Karl Ing. Ondřej Suchý
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze	Ing. Marek Martinec, Ph.D.

Projekt:	Možnosti využití ozónu pro dekontaminaci ovzduší a povrchů nejen složkami IZS ČR
Identifikační kód:	VI04000023
Poskytovatel:	Ministerstvo vnitra České republiky

Obsah

1	Cíle a využití metodiky	2
2	Úvod.....	2
3	Podstata zkoušky	2
4	Přístroje, pomůcky a plyny	4
5	Bezpečnostní opatření.....	4
6	Pracovní postup.....	4
6.1	Výroba ozónu.....	4
6.2	Měřicí sestava	5
6.3	Stanovení koncentrací ozónu	6
7	Nejistota měření	7
8	Řízení kvality	8
8.1	Interní kontrola správné funkce přístroje	8
8.2	Externí kontrola správné funkce přístroje	8
8.3	Stanovení koncentrace vyrobeného ozónu.....	8
9	Použitá literatura	8

1 Cíle a využití metodiky

Tato metodika vznikla na základě finanční podpory Ministerstva vnitra ČR v rámci řešení projektu č. VI04000023 s názvem „Možnosti využití ozónu pro dekontaminaci ovzduší a povrchů nejen složkami IZS ČR“. Cílem metodiky je volba optimálního postupu pro detekci a stanovení koncentrace ozónu v reálných podmínkách.

2 Úvod

V souvislosti s výskytem onemocnění COVID-19 se zásadně zvýšila potřeba dekontaminace prostor a použití osobních ochranných pracovních prostředků (OOPP). Cílem dekontaminace v podmínkách HZS ČR není pouze ochrana proti virům, ale i proti ostatním biologickým agens. V aktuální době se velmi rozšířilo využití dekontaminace pomocí ozonizace prostředí s požadavkem na dekontaminaci povrchů. Využití ozonizace sebou přináší rizika spojená s tím, že ozón má ve vyšších koncentracích dráždivé a toxické účinky a může způsobovat degradaci povrchu materiálů. Proto se řeší jednak použitelnost pořízených ozonizérů pro jednotky HZS ČR a další složky IZS ČR, tak hlavně možnosti detekce ozónu a stanovení jeho koncentrace z důvodů ochrany zdraví zasahujících jednotek.

3 Podstata zkoušky

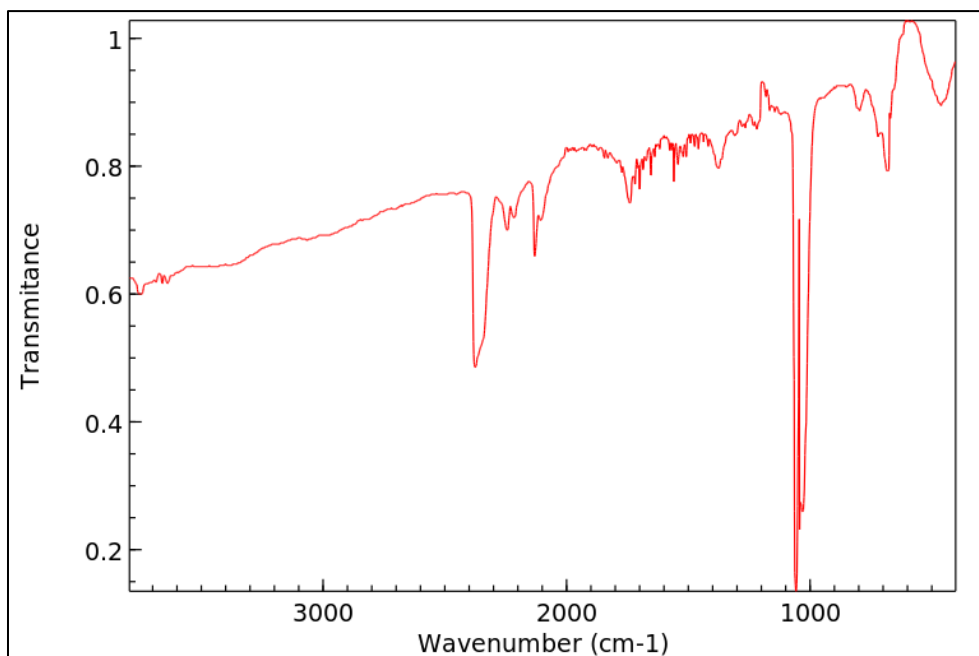
Metodou běžně používanou k identifikaci chemické struktury neznámých látek je infračervená spektroskopie. Infračervené záření je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek (0,78 – 1000) μm , což odpovídá rozsahu vlnočtů (12800 – 10) cm^{-1} . Celá oblast bývá rozdělena na blízkou (12800 – 4000) cm^{-1} , střední (4000 – 200) cm^{-1} a vzdálenou infračervenou oblast (200 – 10) cm^{-1} , přičemž nejpoužívanější je střední oblast.

S rozvojem výpočetní techniky došlo k rozšíření infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací (FTIR spektrometry). Jedná se o přístroje pracující na principu interference spektra, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Tyto přístroje vyžadují matematickou metodu Fourierovy transformace k získání klasického spektrálního záznamu. FTIR spektrometry vykazují celou řadu výhod. Při měření dopadá na detektor vždy celý svazek záření. Takové uspořádání umožňuje i experimenty, při nichž dochází k velkým energetickým ztrátám, tj. měření silně absorbujících vzorků.

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách

dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmittance (T) nebo jednotkách absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Molekuly identifikujeme podle charakteristických absorpčních pásů. Koncentrace dotčených analytů je počítána jako plocha příslušného pásu ve spektru na základě Lambertova-Beerova zákona, který je matematickým vyjádřením závislosti absorpce elektromagnetického záření na vlastnostech materiálu, skrze který záření prochází.

Pro vývoj postupu stanovení koncentrací ozónu byla použita právě metoda infračervené spektroskopie. Ozón má ve střední IČ oblasti charakteristický pás v oblasti 1055 cm^{-1} , který je nejvhodnější pro vyhodnocení kvantitativních dat – tvorbu kalibrační křivky. Dále ještě nalezneme pásy při 2100 cm^{-1} a 700 cm^{-1} ale s menší intenzitou. Obrovskou výhodou této spektroskopické techniky je kvantitativní rozsah stanovení ozónu od velmi nízkých koncentrací pod 0,1 ppm až po koncentrace relativně vysoké (procenta). Další výhodou je možnost souběžného on-line stanovení i dalších plynů ve směsi s ozonem (např. oxidů dusíku, které ozon může tzv. „vyrábět“ z dusíku v použitém vzduchu). Ozón je nelineární, tříatomová molekula s permanentním dipólovým momentem a jako taková se v infračerveném spektru chová podobně jako např. H_2O .



Obr. č. 1 IČ spektrum ozónu

4 Přístroje, pomůcky a plyny

- FTIR spektrometr s plynovou kvyetou a s ovládacím SW
- generátor ozónu s regulovatelným výkonem (maximální výkon 7 g O₃/hod s průtokem plynu 6 l/min)
- průtokoměry (rotametry)
- teflonové hadičky
- silikonové hadičky
- třicestný ventil
- jehlový ventil regulační
- detekční trubičky (Sensidyne 50-1000 ppm O₃ a Gastec 4 – 400 ppm O₃) s ruční pumpou na prosátí 50, 100 ml plynu
- tlaková láhev se vzduchem čistoty 5.0
- tlaková láhev s technickým kyslíkem čistoty 2.5
- tlaková láhev s dusíkem čistoty 5.0

5 Bezpečnostní opatření

Ozón je oxidující plyn, který může způsobit nebo zesílit požár, dráždí kůži a při vdechování může způsobit podráždění dýchacích cest. Při práci s ozonizátorem je nutné dodržovat pokyny od výrobce, v případě potřeby používat ochranu dýchacích cest. Uzavřené prostory, ve kterých hrozí riziko uvolňování ozonu do pracovního ovzduší, je nutné intenzivně větrat.

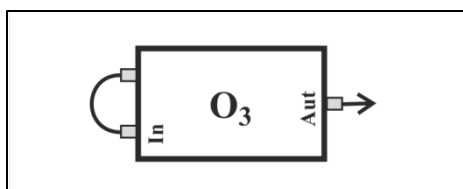
Pro naše účely byl pro výrobu ozónu ozonizér umístěn v dobře ventilované digestoři za dodržení všech ustanovení aktuálního Provozního řádu chemické laboratoře. Přebytečný ozón byl hadičkou odváděn mimo laboratoř.

6 Pracovní postup

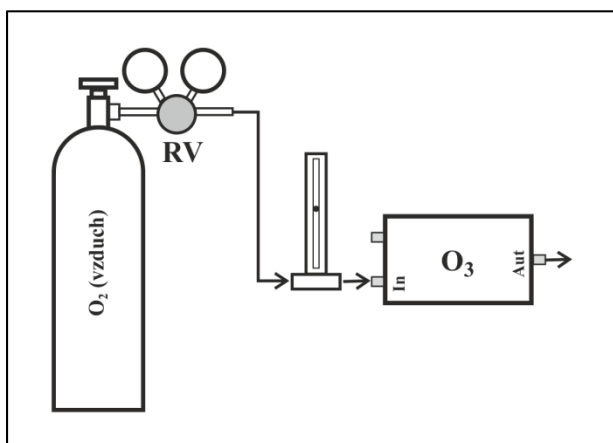
6.1 Výroba ozónu

K výrobě ozonu pomocí generátoru ozónu je možné jako vstupní plyn z tlakové láhve použít:

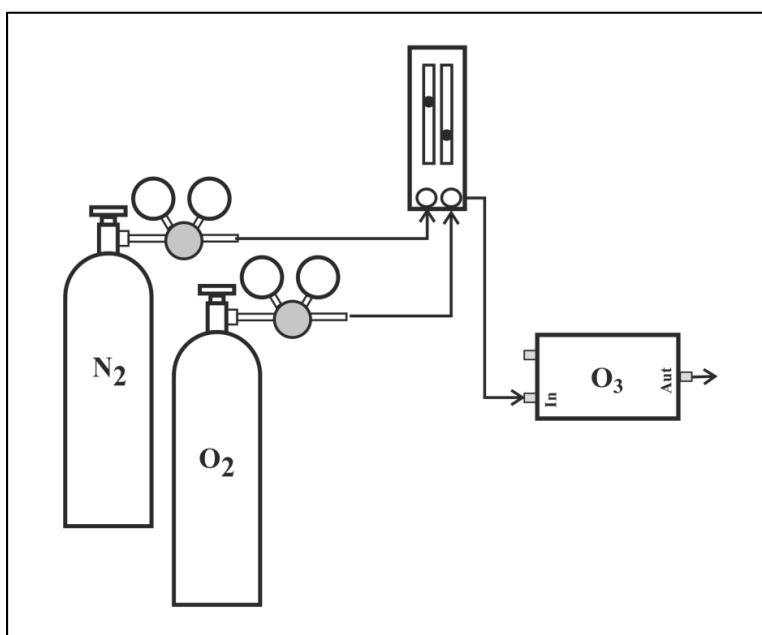
- vzduch – ideálně s použitím tlakové láhve se vzduchem (21 % O₂ + 79 % N₂), viz schéma na obr. č. 3, nebo vzduch z okolí generátoru (obr. č. 2). Při výrobě ozónu přímo z okolního vzduchu může docházet ke vzniku NO₂.
- kyslík, obr. č. 3
- směs kyslíku s dusíkem v různých objemových poměrech, obr. č. 4



Obr. č. 2 Příprava O₃ z okolní atmosféry za využití vnitřního čerpadla generátoru ozónu



Obr. č. 3 Příprava O₃ z jedné láhve

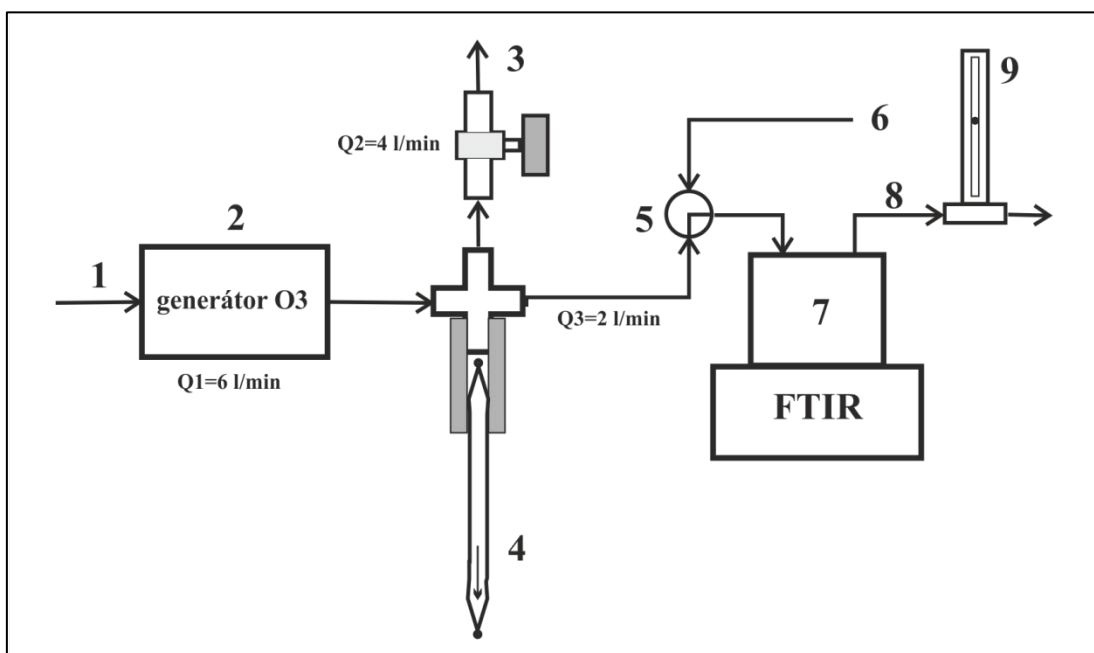


Obr. č. 4 Příprava O₃ z plyné směsi kyslík/dusík

6.2 Měřicí sestava

Měřicí sestava se skládá z několika jednotlivých částí zapojených dle schématu na obr č. 5. V závislosti na tom, zda se ozón vyrábí přímo z kyslíku nebo ze vzduchu, se připraví tlaková

láhev (kyslík, vzduch, nebo směs kyslíku s dusíkem). Pro zajištění stálého průtoku plynu z tlakové láhve je zapotřebí zapojit mezi láhev a ozonizér průtokoměr, na kterém se nastaví průtok 6 l/min, v případě mísení vstupních plynů již před generátorem ozónu je nutné zapojit směšovací průtokoměr (viz obr. 4). Na generátoru se nastaví požadovaný výkon a vybere se způsob výroby ozónu. Tlaková láhev s průtokoměrem a ozonizérem se propojí pomocí silikonových hadiček. Vyprodukovaný ozón proudí přes teflonovou hadičku do FTIR spektrometru s plynovou kyvetou. Průtok ozónu plynovou kyvetou je snížen na 2 l/min, proto je do teflonové hadičky zapojený jehlový ventil, který slouží jak pro odvod přebytečného ozónu, tak pro ověření měřené koncentrace ozónu pomocí detekčních trubiček.



Obr. č. 5 Měření koncentrace ozónu

Legenda:

1 - Vstupní plyn k ozonizaci ($Q_1 = 6 \text{ l/min}$); 2 - Generátor O_3 s regulovatelným výkonem; 3 - Odvod přebytečného O_3 regulovaný jehlovým ventilem ($Q_2 = 4 \text{ l/min}$); 4 - Stanovení O_3 detekčními trubičkami; 5 - Trojcestný ventil; 6 - Přívod nulového plynu pro měření pozadí; 7 - FTIR plynová cela; 8 - Výstup z plynové cely ($Q_3 = 2 \text{ l/min}$); 9 - Kontrolní rotametr

6.3 Stanovení koncentrací ozónu

Měření koncentrace ozónu pomocí FTIR spektrometru s plynovou kyvetou (celou) o objemu 200 ml (optická dráha 2 m) se provádí pomocí programu pro kontinuální stanovení koncentrace měřených složek. Metoda vytvořená pro měření koncentrací ozónu za laboratorní teploty zahrnuje další plyny s ohledem na možný výskyt v ovzduší nebo interferenci v kvantifikované

oblasti. Metoda zahrnuje tyto složky: O₃, CH₄, CO₂, H₂O, NO a NO₂. V průběhu kontinuálního měření je možné sledovat aktuální koncentrace sledovaných plynů.

Před samotným měřením je nejprve nutné změřit pozadí (tzv. background) pomocí dusíku o čistotě 5.0. Jako alternativu lze použít sušený vzduch. Po změření spektra pozadí následuje stanovení koncentrace ozónu. Měření pozadí se provádí pomocí 60 skenů a samotné měření je nastaveno tak, že pro určení jednoho bodu, tzn. jedné koncentrace, se provádí 10 skenů. Jeden bod je změřen za cca 5,6 s. Výsledkem měření je závislost koncentrace sledované složky na čase. Koncentrace jsou uváděné v jednotkách ppm. Ke každému bodu měření lze přiřadit naměřené spektrum v daném čase.

7 Nejistota měření

Pro stanovení koncentrace ozónu výše popsaným způsobem se vyjadřuje rozšířená nejistota U odpovídající intervalu spolehlivosti 95% (s koeficientem rozšíření = 2).

Výpočet odhadu stanovení nejistoty se provádí ze třech opakovaných měření. Způsob odhadu rozšířené nejistoty (U) je popsán v tab. č. 1.

Tab. č. 1 Odhad nejistoty výsledku stanovení koncentrace ozónu

Poř.č.	Veličina	Hodnota/výpočet
1	Hodnoty jednotlivých výsledků	h_1, h_2, h_3
2	Výsledek stanovení	$h = (h_1 + h_2 + h_3)/3$
3	Výběrové rozpětí $h_1 - h_3$	$R = h_{\max} - h_{\min}$
4	Standardní nejistota typu A (u_A)	$u_A = (k_3 \cdot R)/3^{1/2} = 0,5908 \cdot R/3^{1/2}$
5	Standardní nejistota typu B (u_B)	u_B
6	Kombinovaná nejistota (u_C)	$u_C = (u_A^2 + u_B^2)^{1/2}$
7	Rozšířená nejistota (U)	$U = k_{95\%} \cdot u_C = 2 \cdot u_C$
8	Vyjádření výsledků s nejistotou	$c = c \pm U$

Vysvětlivky:

h_1, h_2 a h_3 = výsledky prvního, druhého a třetího stanovení; **k_3** = součinitel pro odhad směrodatné odchylky z výběrového rozpětí třech měření; **R** = výběrové rozpětí;

k_{95} = koeficient rozšíření s 95 % spolehlivostí; **u_B** = příslušející chybě stanovení FTIR spektrometru a kalibrací - 3,0 %.

Celková rozšířená nejistota U je po zaokrouhlení odhadnuta na 7 % ze stanovené hodnoty.

8 Řízení kvality

8.1 Interní kontrola správné funkce přístroje

Provádí se v určených časových intervalech v souladu s doporučením od výrobce.

8.2 Externí kontrola správné funkce přístroje

Provádí technický pracovník servisního pracoviště v určených časových intervalech a na základě aktuálních potřeb dané laboratoře.

8.3 Stanovení koncentrace vyrobeného ozónu

Pro sledovaný analyt (ozón) neexistuje v současné době relevantní standard. Proto se správnost měření vyrobeného ozónu pravidelně ověřuje pouze pomocí detekčních trubiček.

9 Použitá literatura

- Metodika TÚPO č. 04-09 „*Kvalitativní chemická analýza tuhých látek a kapalin pomocí FTIR*“, 2020
- Metodika TÚPO č. 01-09 „*Stanovení toxické vydatnosti plynných zplodin tepelného rozkladu/hoření – metoda s fyzikálním požárním modelem kouřové komory a s plynovou kyvetou FTIR*“, 2021
- Nicolet CZ „Stanovení koncentrace ozónu“, <https://nicoletcz.cz/aplikace/farmacie-a-medicina/stanoveni-koncentrace-ozonu/>