

## ODREĐIVANJE DUŠIKOVOG DIOKSIDA U ZRAKU

MIRKA FUGAŠ

*Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb  
(Primljeno 1. IX 1962)*

Ispitana su 3 najčešće upotrebljavana reagensa za određivanje  $\text{NO}_2$  u zraku pod raznim uvjetima.

Pokazalo se da je Saltzmanov reagens nadmoćan s obzirom na osjetljivost, stabilnost obojenog produkta i koncentracijsko područje primjene.

Od 6 vrsta ispiralica koje su ispitane za kontinuirano uzimanje uzorka  $\text{NO}_2$  iz zraka, odgovaraju – s obzirom na efikasnost i konsistentnost rezultata – samo ispiralice Pyrex i Sial sa po 30 ml reagensa, uz brzinu strujanja zraka 0,1–0,6 l/min i pri temperaturi koja se ne razlikuje mnogo od sobne.

Efikasnost određivanja  $\text{NO}_2$  u zraku je 60%. Relativna efikasnost hvatanja  $\text{NO}_2$  za ispiralice Pyrex i Sial je oko 85%, tako da za njih praktički vrijedi teoretsko iskorištenje od 50%.

Dušikovi oksidi nastaju pri mnogim industrijskim operacijama, npr. sintezom iz elemenata u operacijama pri kojima se stvara visoka temperatura (električno zavarivanje, rad eksplozivnih motora), djelovanjem dušične kiseline na metale ili organske spojeve (obrada metala, nitriranje), pri miniranju eksplozivima na bazi nitro-spojeva, i konačno sagorijevanjem goriva u industrijskim pećima, kućnim ložištima i incineratorima.

Dugo vremena istraživači nisu razlikovali pojedine dušikove okside nego su ih obuhvaćali zajedničkim imenom »nitrozni plinovi«, zajedno su ih određivali, a rezultate su izražavali u obliku  $\text{NO}_2$  ili  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Rezultati toksikoloških ispitivanja bili su veoma divergentni, tako da je s vremenom postalo jasno da se dušikovi oksidi ne mogu tretirati zajedno, jer postoji razlika u otrovnosti pojedinih komponenata, pa o sastavu smjese ovisi da li će uz istu ukupnu koncentraciju dušikovih oksida nastati lakši ili teži simptomi trovanja (1, 2). Pokazalo se da od dušikovih oksida praktički dolaze u obzir samo dušikov monoksid (NO) i dušikov dioksid ( $\text{NO}_2$ ) u ravnoteži sa svojim dimerom ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ). Zbog jednostavnosti nazivat ćemo u daljem tekstu smjesu  $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  dušikovim dioksidom ( $\text{NO}_2$ ).

Diferencijalna toksikološka ispitivanja su pokazala da je  $\text{NO}_2$  4–5 puta otrovniji od NO (1).  $\text{NO}_2$  igra bitnu ulogu i u fotokemijskim reak-

cijama u atmosferi, koje dovode do stvaranja tzv. »smoga«, aerosola koji iritiraju sluznice, smanjuju vidljivost i djeluju nepovoljno na biljke (3).

Prema tome, NO<sub>2</sub> je kudikamo značajniji od NO i s gledišta onečišćenja radne atmosfere i s gledišta onečišćenja atmosfere naselja.

Maksimalno dopuštena koncentracija (MDK) za NO<sub>2</sub> u radnoj atmosferi iznosi prema JUS-u (4) 10 ppm, odnosno 19 mg/m<sup>3</sup>; prema novijim američkim podacima (5) 5 ppm, odnosno 9 mg/m<sup>3</sup>, a prema ruskim podacima (6) oko 2 mg/m<sup>3</sup> (5 mg/m<sup>3</sup> izraženo kao N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Ruske MDK za atmosferu naselja (7) su 0,15 mg/m<sup>3</sup> (0,08 ppm).

Metode koje su se prije upotrebljavale za određivanje dušikovih oksida bazirale su na oksidaciji svih oksida do nitrata i određivanju nitrat-iona najčešće kolorimetrijskom metodom s fenoldisulfonskom kiselinom (8). Kako apsorpcija NO<sub>2</sub> u vodi i oksidacija do nitrata teku vrlo sporo – za niže koncentracije i po nekoliko dana (9) – uzorci su se mogli hvatati samo u evakuirane posude, koje su sadržavale oksidans (obično H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u kiselom ili alkalnom mediju), tako da je uzorak zraka mogao ostati dovoljno dugo u kontaktu s reakcionom otopinom.

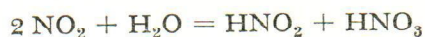
Takva metoda, pored toga što je dugotrajna i komplicirana, nije specifična nego obuhvaća NO, NO<sub>2</sub> i eventualno prisutni HNO<sub>3</sub>, a može služiti samo za određivanje većih koncentracija, jer je volumen uzorka ograničen volumenom posude.

Novi pogledi na značenje dušikovih oksida, kao agensa koji onečišćuju atmosferu, zahtijevali su metodu kojom se može sakupiti uzorak iz velikog volumena zraka i koja je specifična za NO<sub>2</sub>.

Vrlo osjetljiva reakcija na NO<sub>2</sub> je dobro poznata Griess-Ilosvayeva reakcija, koja bazira na stvaranju azo-boje diazotacijom sulfanilne kiseline sa NO<sub>2</sub> i kopolacijom nastalog spoja s α-naftilaminom. Griess-Ilosvayev reagens je po svojoj prilici prvi put upotrijebljen za određivanje NO<sub>2</sub> u zraku u jednostavnoj terenskoj metodi iz serije »Metode za određivanje otrovnih supstancija u atmosferi«, koju je prije nekih 25 godina izdao Odjel za naučna i industrijska istraživanja u Velikoj Britaniji (10). Po toj se metodi zrak prosisava ručnom pumpom kroz ispiralicu s reagensom. Permanentni sintetski standard s kojim se uspoređuje boja uzorka, a koji igra ulogu otopine sa oko 30 μg NO<sub>2</sub>, odgovara zapravo pravom standardu od 4 μg NO<sub>2</sub>, što znači da se pretpostavlja efikasnost ispiralice od prosječno 13%, a to je vrlo slabo.

Da bi se povećala efikasnost metode, dalje usavršavanje je išlo u smjeru upotrebe statičkih uzoraka. To je značilo vraćanje na evakuirane posude ili primjenu brizgalica (11), što je ograničilo upotrebu metode samo za koncentracije više od MDK u radnoj atmosferi.

Po stehiometrijskoj jednadžbi



vidi se da se određivanjem HNO<sub>2</sub> određuje samo 50% ukupno uhvaćenog NO<sub>2</sub>. Pokazalo se, međutim, da se uz upotrebu *Griess-Ilosvayeva*

reagensa dobiva veći postotak  $\text{NO}_2$  od teoretski očekivanog (11), tako da treba rezultate analize preračunati množenjem empirijski dobivenim faktorima, a to je nesigurno i problematično. Posljedica toga bila je da su se neki autori opet vratili na fenol-disulfonsku metodu, a selektivnost su nastojali postići apsorpcijom  $\text{NO}_2$  na silikagelu (2, 12). Ekstrakcija sa silikagela je bila također nepotpuna i problematična (13), tako da ni time nije mnogo postignuto.

*Saltzman* (9) je upotrebom visoko efikasnih ispiralica s pločicom od sintrovanog stakla omogućio uzimanje kontinuiranih uzoraka i tako uspio proširiti područje primjene te metode i na koncentracije reda veličine od nekoliko desetaka dijelova na milijardu. Time je ta metoda došla opet u središte pažnje.

U toku radova na usavršavanju te metode, originalni Griess-Ilosvayev reagens je doživio nekoliko modifikacija, od kojih su najznačajnije *Saltzmanova* (9) i *Jacobsone* (14, 19).

Svrha našeg rada je bila utvrditi:

(1) koja od modifikacija Gries-Ilosvayeva reagensa je najbolja s obzirom na osjetljivost i stabilnost reagensa i obojenog produkta, na brzinu stvaranja boje i na raspon koncentracija za koje se može primijeniti;

(2) koja vrsta ispiralica – od onih koje su za nas pristupačne – zadovoljava s obzirom na efikasnost hvatanja  $\text{NO}_2$ , i pod kojim uvjetima; -izgo s nylaz n ON efikasnost metode az apotuz usost e f vkoj  
rom na teoretsku pretpostavku da 50%  $\text{NO}_2$  sudjeluje u reakciji i s obzirom na divergentne rezultate pojedinih autora (9, 11).

## EKSPERIMENTALNI DIO

### *Reagensi i oprema*

#### *Standardne otopine nitrita*

a) Standardna otopina I: otopina  $\text{NaNO}_2$  sa 100  $\mu\text{g}$   $\text{NO}_2/\text{ml}$ . Priprema se otapanjem 150 mg  $\text{NaNO}_2$  p. a. u 1 litri vode. Čistoća  $\text{NaNO}_2$  kontrolira se titracijom permanganatom. Čuva se na ledu. Stabilna mjesecima.

b) Standardna otopina II: otopina  $\text{NaNO}_2$  sa 10  $\mu\text{g}$   $\text{NO}_2/\text{ml}$ . Priprema se svježe na dan upotrebe.

c) Standardna otopina III: otopina  $\text{NaNO}_2$  sa 1  $\mu\text{g}$   $\text{NO}_2/\text{ml}$ . Priprema se svježe na dan upotrebe.

d) Obojeni standard: otopina sa 1  $\mu\text{g}$   $\text{NO}_2/\text{ml}$  reagensa. Priprema se razrjeđivanjem II sa reagensom u odnosu 1 : 10.

#### *Reagensi*

a) Varijanta Griess-Ilosvayeva reagensa prema ICI priručniku (15) (u daljem tekstu ICI-reagens).

Otopina A: 8 g sulfanilne kiseline otopi se u vodi koja sadržava 270 ml ledene octene kiseline i nadopuni vodom do 1000 ml.

Otopina B: 5 g  $\alpha$ -naftilamina otopi se u 270 ml octene kiseline i nadopuni vodom do 1000 ml.

b) Saltzmanov reagens (9):

5 g sulfanilne kiseline otopi se u gotovo litri vode koja sadržava 140 ml ledene octene kiseline, doda 20 ml 0,1% otopine N-(1-naftil)-etilendiamin dihidroklorida i nadopuni vodom do 1000 ml.

c) Jacobs-Hochheiserov reagens (14):

Otopina A: 20 g sulfanilamida otopi se u 1 litri vode koja sadržava 50 ml fosforne kiseline.

Otopina B: 0,1%-otopina N-(1-naftil)-etilendiamin dihidroklorida.

Sve reagencije su p. a., a voda destilirana bez  $\text{NO}_3^-$

Standardne nizove smo za ICI i Jacobs-Hochheiserov reagens pripremali pipetiranjem 0,5–8 ml standardne otopine III, nadopunjavanjem vodom do 8 ml i dodatkom po 1 ml otopine A i B ICI-reagensa, odnosno 2 ml otopine A i 0,2 otopine B Jacobs-Hochheiserova reagensa.

Za reagens pod b) pripremali smo standardni niz pipetiranjem 0,5–10 ml obojenog standarda i nadopunjavanjem do 10 ml.

### Oprema

Beckman DU spektralni fotometar. Staklene kivete optičkog puta 1 cm.

Evakuirane posude: staklene plinske pipete volumena oko 500, 200, 120 i 80 ml.

Tikvice s okruglim dnom i ubrušenim čepom s pipcem, volumena oko 1000, 650 i 350 ml.

Ispiralice: »midget« impingeri (MSA), impingeri s ubrušenim čepom i ulaznom cijevi od sintrovanog stakla (MSA), impingeri s pločicom od sintrovanog stakla izrađenom u stakloduvačkoj radionici Instituta.

Ispiralice s pločicom od sintrovanog stakla Tos, Pyrex i Sial.

### Svojstva reagensa i obojenog produkta

#### Stabilnost reagensa

Ispitali smo stabilnost pojedinih reagensa i utvrdili da pojedine komponente, a isto tako i smjese, mogu stajati mjesecima, i to ne samo na ledu, kao što navodi Saltzman, nego i u ormaru kod sobne temperature. U toku duljeg stajanja povisit će se nešto slijepa proba.

Pripremljeno je po 500 ml svakog reagensa. Svaka otopina je podijeljena u dva dijela, pa je jedan dio čuvan na ledu, a drugi dio u ormaru pri sobnoj temperaturi. Svi reagensi su čuvani u smeđim bocama. Svakog tjedna pripremljena su 3 niza standarda sa svakim od reagensa, i to jedan niz sa svježim reagensima, jedan niz s reagensima koji su stajali u ormaru, i jedan niz s reagensima koji su stajali na ledu, pa su izmjerene optičke gustoće otopina.

Maksimum apsorpcije je za obojeni produkt s ICI-reagensom kod  $\lambda=527 \text{ m}\mu$  za obojeni produkt, sa Saltzmanovim reagensom kod  $\lambda=550 \text{ m}\mu$ , a za obojeni produkt sa Jacobs-Hochheiserovim reagensom kod

$\lambda = 540 \text{ m}\mu$ . Svaki niz standarda sastojao se od 5 otopina sa po 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 i 1,0  $\mu\text{g NO}_2/\text{ml}$  i od slijepe probe. To je ponavljano u toku 8 tjedana. Sva tri niza standarda za sva 3 reagensa dala su uvijek praktički identične rezultate. Varijacije između nizova nisu bile veće od varijacija unutar pojedinog niza.

#### *Uremenski tok stvaranja i raspadanja obojenog produkta*

Tok stvaranja obojenog produkta i njegova stabilnost pri duljem stajanju ispitana je za koncentracije od 0,1, 0,3, 0,5 i 0,7  $\mu\text{g NO}_2/\text{ml}$  (slika 1).

Utvrđili smo da sa Saltzmanovim reagensom nastaje maksimalna boja u roku od 10–15 minuta otkako je došao u kontakt sa  $\text{NO}_2^-$ . Intenzitet boje je praktički konstantan u toku najmanje 5 sati, a zatim počinje polagano opadati. Nakon 24 sata opaža se pad intenziteta boje na 95–97% od maksimalnog. Za svaka dalja 24 sata intenzitet opada konstantno na oko 96% od prethodne vrijednosti, a to se slaže s rezultatima koje je dobio Saltzman. Opadanje intenziteta boje praćeno je 9 dana. Prema tome, ako se mjerenje ne može izvršiti istog dana, nema zapreke da se to učini narednih dana, jer se rezultati mogu računski korigirati.

S Jacobs–Hochheiserovim reagensom maksimum intenziteta boje se postizava tek nakon 20–30 minuta. Boja je potpuno stabilna samo 1–2 sata, a nakon toga počinje opadati i nakon 24 sata intenzitet padne na 87% maksimalnoga.

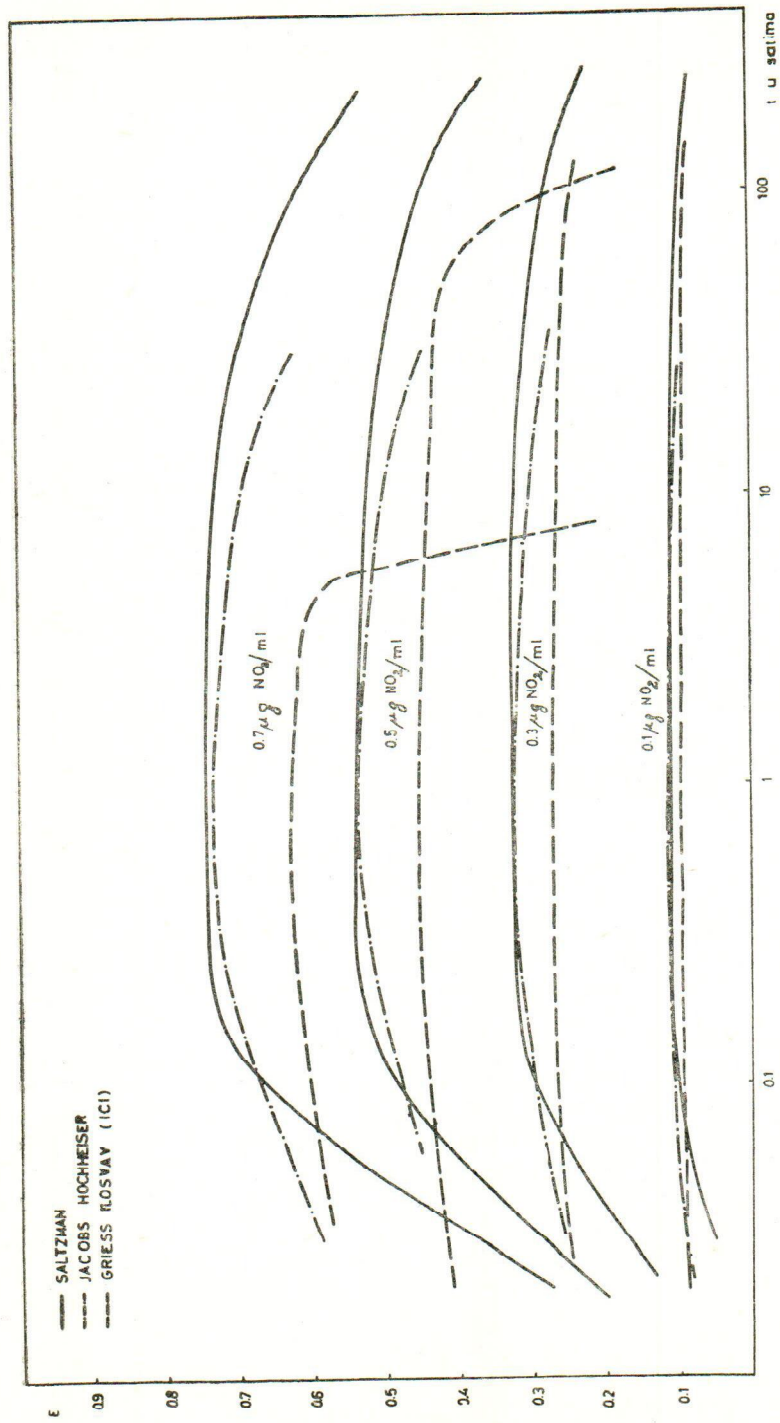
Sa ICI–reagensom se postizava maksimalni intenzitet boje nakon 5–10 minuta, ali se boja kod većih koncentracija nakon nekog vremena naglo gubi, to ranije što je koncentracija veća.

#### *Utjecaj svjetla i temperature*

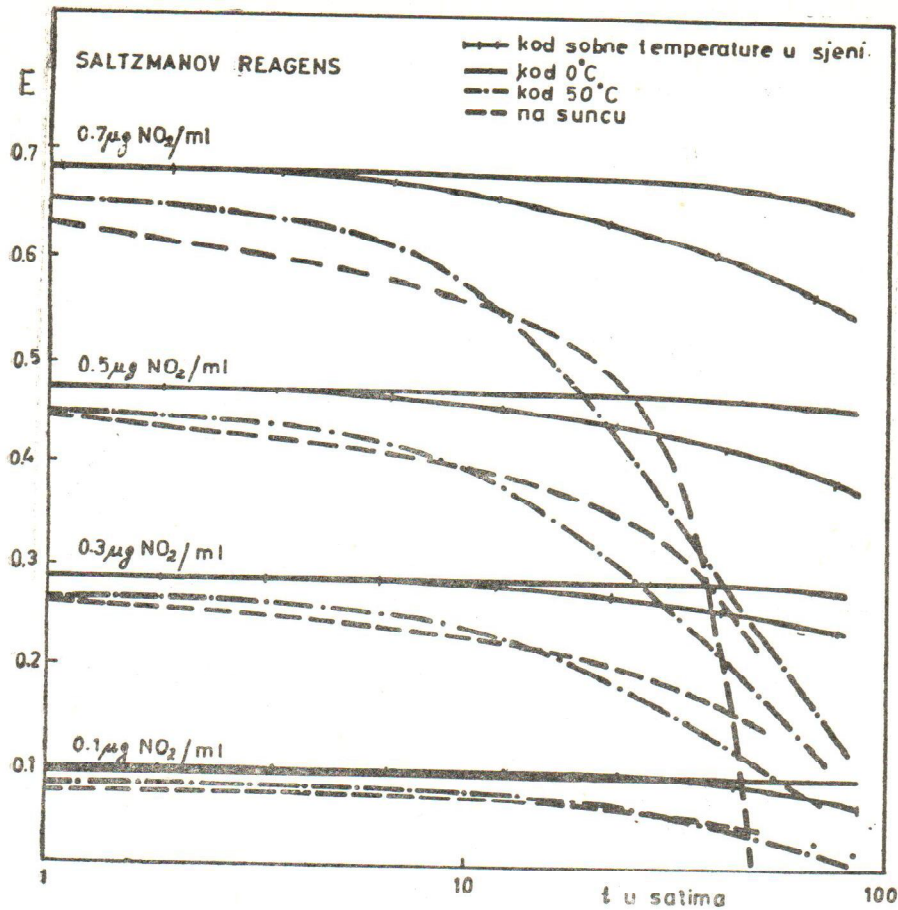
Istražen je utjecaj sunčanog svjetla, niskih i povišenih temperatura na stabilnost reagensa i obojenog produkta za Saltzmanov i ICI–reagens (slika 2a i 2b) na nekoliko nivoa koncentracija. Promjene su praćene 72 sata.

Obojeni produkt  $\text{NO}_2^-$  i Saltzmanova reagensa najstabilniji je kod  $0^\circ \text{C}$ , a zatim kod sobne temperature u mraku. Pri  $50^\circ \text{C}$  i na sunčanom svjetlu ubrzo se razgrađuje. Na sunčanom svjetlu dolazi prividno do povećanja intenziteta boje, no budući da optička gustoća samog reagensa naglo raste, to korigirana vrijednost ekstinkcija obojenih produkata, koja je prikazana na slici, pada. Ton boje se pri tome mijenja u narančasti, a otopine postaju mutne.

Obojeni produkt  $\text{NO}_2^-$  i ICI–reagensa najbrže blijedi pri  $0^\circ \text{C}$ . Za grijavanjem se boja djelomično vraća. Pri sobnoj temperaturi boja je najstabilnija, ali samo za niske koncentracije. Iznad 0,5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  boja se



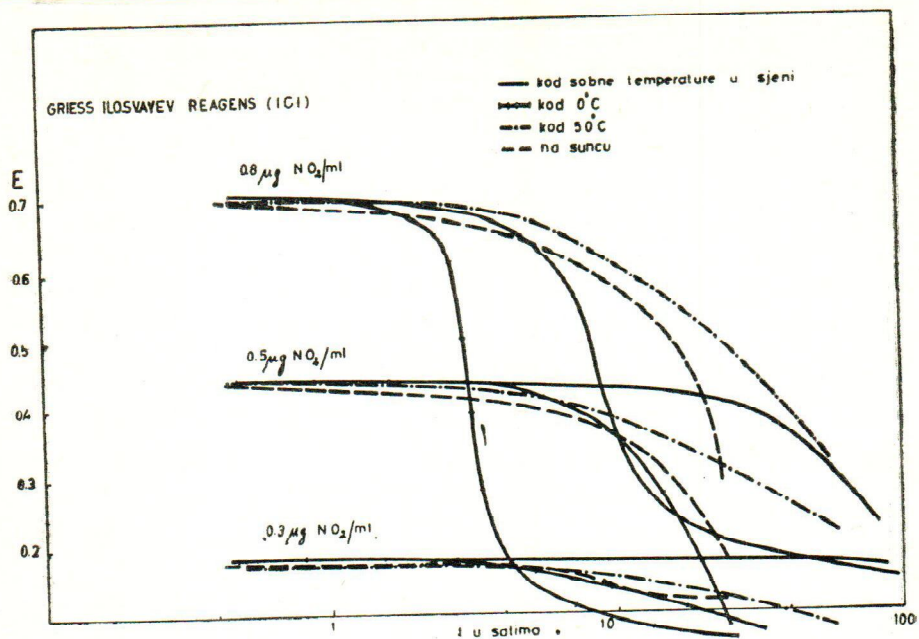
Slika 1. – Vremenski tok stvaranja i raspadanja obojenih produkata  $\text{NO}_2$  s reagensima za razne koncentracije



Slika 2a. – Utjecaj sunčanog svjetla, niskih i povišenih temperatura na stabilnost obojenog produkta NO<sub>2</sub> i Saltzmanovu reagensa

počinje gubiti već nakon nekoliko sati. Kod 50° C je boja relativno stabilna u početku, a nakon 2 sata počinje opadati, ali jednolično za sve koncentracije. Nakon 24 sata promijeni se i ton boje. Pri sunčanom svjetlu boja se mijenja i postaje mutna već nakon 4 sata, a optička gustoća slijepe probe naraste za to vrijeme 15 puta u odnosu na početnu vrijednost.

Fluorescentna rasvjeta (Ilford viewing lantern, Type 7) nije imala utjecaja na obojene produkte NO<sub>2</sub> sa Saltzmanovim i ICI-reagensom.



Slika 2b. - Utjecaj sunčanog svjetla, niskih i povišenih temperatura na stabilnost obojenog produkta  $\text{NO}_2$  i ICI-reagensa

#### Primjena reagensa za visoke koncentracije $\text{NO}_2$

Pri reakciji visokih koncentracija  $\text{NO}_2$  s reagensom nastane preintenzivna boja za direktno mjerenje na spektrofotometru. Gill (13) je utvrdio na uzorcima koje je razrijedio 1 : 10 s odgovarajućim reagensom da se razrjeđivanjem dobiju potpuno ispravni rezultati sa Saltzmanovim, Griess-Ilosvayevim (10) i reagensom po Jacobs-Brodeyu (19) (varijanta Jacobs-Hochheiserova reagensa s vinskom kiselinom).

Mi smo provjerali mogućnost razrjeđivanja obojenih otopina previše visoke koncentracije za Saltzmanov, Jacobs-Hochheiserov i ICI-reagens. Sa svakim smo reagensom pripravili 4 obojene otopine koncentracije  $0,5 \mu\text{g NO}_2/\text{ml}$ . Jedna otopina je pripravljena direktno, a ostale razrjeđivanjem, i to druga iz obojene otopine sa  $10 \mu\text{g/ml}$  (1 : 20), treća iz obojene otopine sa  $20 \mu\text{g/ml}$  (1 : 40), a četvrta iz obojene otopine sa  $50 \mu\text{g/ml}$  (1 : 100).

Za obojeni produkt sa Saltzmanovim reagensom razrjeđivanje je vršeno s gotovim reagensom, a za ostala dva reagensa vodom, pa je posebno dodana dopunska količina otopine A i otopine B odgovarajućeg reagensa.



Obojene otopine dobivene razrjeđivanjem obojenog produkta  $\text{NO}_2$  sa Saltzmanovim i Jacobs-Hochheiserovim reagensom imale su praktički istu optičku gustoću kao i direktno pripremljena otopina iste koncentracije.

Obojeni produkt sa ICI-reagensom taloži se momentano za koncentracije od 10, 20 i 50  $\mu\text{g NO}_2/\text{ml}$ . Istražili smo, dakle, do kako se visokih koncentracija  $\text{NO}_2$  može primijeniti ICI-reagens, tj. do kojih koncentracija je još nastala boju moguće mjeriti ili razrijediti u nekom razumnom vremenu. Rezultati su prikazani u tablici 1.

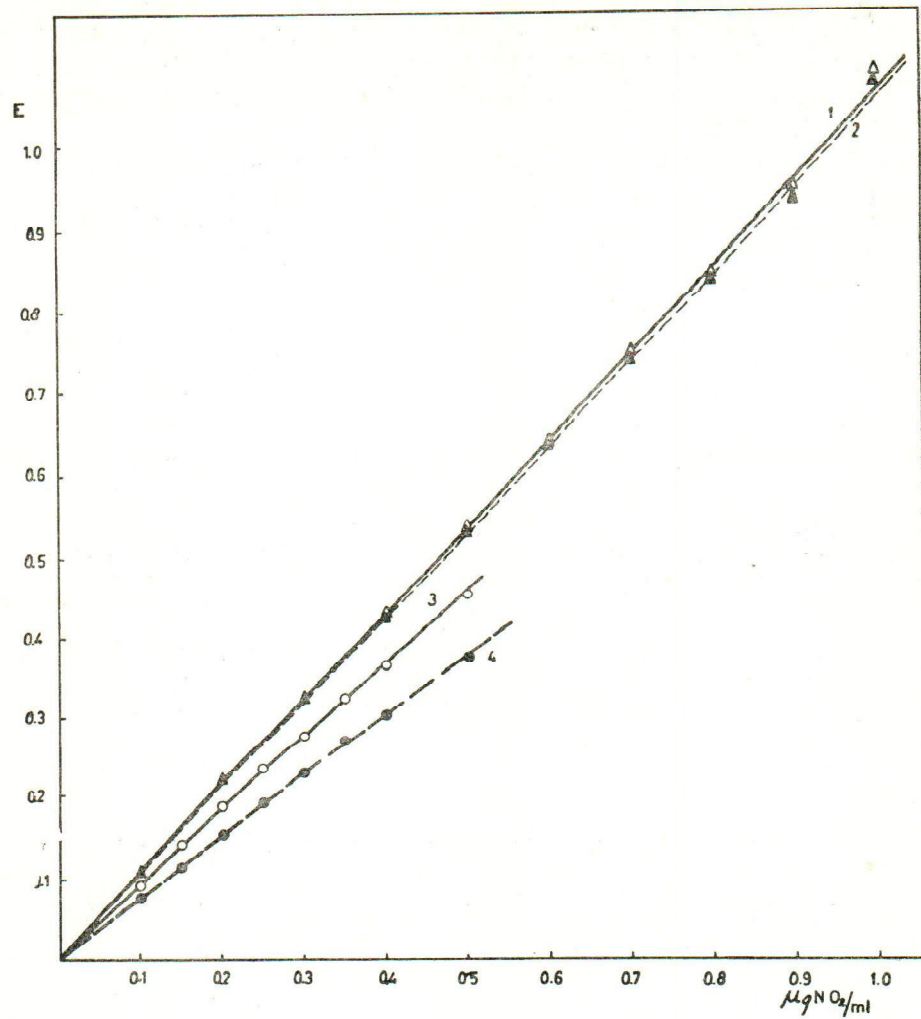
Tablica 1  
*Stabilnost obojenog produkta  $\text{NO}_2^-$  sa ICI-reagensom*

Koncentracija $\text{NO}_2^-$ $\mu\text{g/ml}$	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0
Vrijeme proteklo od dodavanja reagensa do taloženja - u minutama	360	120	16	7	3,5	1,0	0,5

Za praksu se ne preporučuje prijeći koncentraciju od 0,5  $\mu\text{g/ml}$ , a i onda treba izmjeriti ekstinkciju u roku od 4 sata. Najbolje je pripremiti standard od 0,5  $\mu\text{g/ml}$  i prekinuti uzimanje uzoraka prije nego boja dostigne boju standarda.

#### *Utjecaj redoslijeda dodavanja otopina na intenzitet boje*

Kako bi ICI-metodu osposobili za dinamičke uzorke, pokušali smo raditi s gotovom smjesom otopina, po analogiji prema Saltzmanovu reagensu. Primijetili smo, međutim, (slika 3) da dobivamo slabiji intenzitet boje ako standarde pripremamo s gotovim reagensom (pravac 4) nego ako standardu dodamo svaku komponentu reagensa posebno (pravac 3). Odnos koeficijenata smjera baždarnih pravaca je 1 : 0,83 (razlika koeficijenata smjera je statistički značajna na razini 0,001). Za Saltzmanov reagens je razlika u nagibu pravca, ako se 0,1% otopina N-(1-naftil)-etilendiamin dihidroklorida doda naknadno (pravac I), tako mala da se praktički može zanemariti (odnos koeficijenata smjera je 1 : 0,99). Prema tome, ako se uzorci atmosfere hvataju direktno u ICI-reagens (smjesa od 100 ml otopine A, 100 ml otopine B i 800 ml vode), treba rezultate očitavati s baždarne krivulje dobivene mjerenjem standardnog niza pripremljenog razrjeđivanjem različitih količina obojenog standarda sa 0,5  $\mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$  s reagensom.

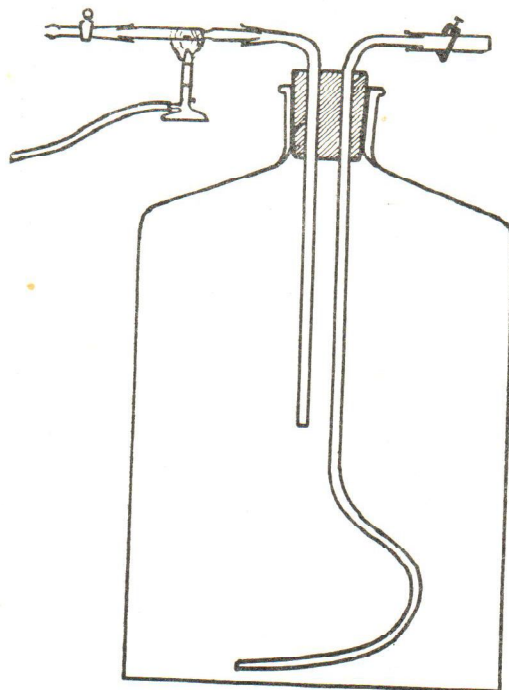


Slika 3. – Utjecaj redoslijeda dodavanja otopina na intenzitet boje

Ispitivanja svojstava obojenih produkata  $\text{NO}_2^-$  sa 3 navedena reagensa pokazuju da je Saltzmanov reagens bolji od Jacobs-Hochheiserova što se tiče brzine stvaranja boje i stabilnosti obojenog produkta, a od ICI-reagensa što se tiče osjetljivosti i raspona koncentracija za se može primijeniti. Zato su dalja ispitivanja vršena samo sa Saltzmanovim reagensom.

*Efikasnost hvatanja NO<sub>2</sub> iz zraka**Priprema baždarnih smjesa NO<sub>2</sub> sa zrakom*

Baždarne smjese viših koncentracija pripremali smo prema Gillovu postupku (13), tj. termičkom razgradnjom Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (slika 4). Kristal Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> težine 10–20 mg odvagali smo u kvarcnoj cijevi na analitič-



Slika 4. - Priprema smjese NO<sub>2</sub> i zraka poznate koncentracije termičkom dekompozicijom Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

koj vagi. S jedne i s druge strane kristala stavljen je čep staklene vune. Kvarcna cijev bila je s obje strane izbrušena i na jednom mjestu sužena, kako vakuum ne bi povukao staklenu vunu i kristal olovnog nitrata. Cijev je utaknuta u ubrušeno grlo izlazne cijevi boce od 10 litara. Na drugi kraj kvarcne cijevi priključen je pipac. Boca je evakuirana i zatvorena, pa je dio cijevi gdje se nalazio kristal Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zagrijavan plamenikom dok se razaranje nije dovršilo. Povremeno je otvaran pipac, pa je stvoreni NO<sub>2</sub> ispran zrakom u bocu. Na kraju je još u nekoliko mahova pušten zrak kroz kvarcnu cijev, a ostatak zraka velikom brzinom kroz drugu cijev, koja je sezala do dna i na kraju bila savi-

nuta, tako da je zrak ulazio tangencijalno, pa se postiglo dobro miješanje. Na taj način smo pripremili koncentracije od 250–500  $\mu\text{g NO}_2$  po litri zraka. Niže koncentracije dobili smo razrjeđivanjem (16). Za neka smo ispitivanja upotrebljavali jednu bocu (17), a za druga sistem od više boca spojenih u seriju (18).

### *Ispitivanje efikasnosti ispiralica*

S obzirom na to što nismo imali na raspolaganju ispiralice za koje je Saltzman utvrdio da su najefikasnije, istražili smo koje se ispiralice mogu upotrijebiti za kontinuirano uzimanje uzoraka  $\text{NO}_2$  iz zraka, od onih koje su postojale u laboratoriju, ili su se mogle nabaviti. To su bile ispiralice Pyrex (USA), Sial (Češka) i Tos (Ljubljana) s pločicama od sintrovanog stakla, standardni »midget« impingeri i impingeri s ulaznom cijevi od sintrovanog stakla MSA (USA), te konačno impingeri sa sintrovanom pločicom izrađenom u stakloduvačkoj radionici Instituta.

#### a) Optimalna brzina strujanja

Pripremili smo baždarne atmosfere sa 10–20  $\mu\text{g NO}_2$  po litri zraka u sistemu od 5 boca (18). Po 3 litre plinske smjese prosisali smo kroz svaku ispiralicu uz različite brzine strujanja.

Utvdili smo da se za ispiralice Pyrex efikasnost praktički ne mijenja ako je brzina strujanja 0,1–0,6 l/min. Raspršivanjem zraka u Saltzmanovu reagensu prolazom kroz sintrovanu pločicu nastaje fina, gusta, jednolična pjena, tako da postoji vrlo velika kontaktna površina. Za manje brzine (zbog slabog pjenjenja) i za brzine iznad 1 l/min (zbog kraćeg kontakta) efikasnost počinje vidljivo opadati. Isto područje brzine strujanja je optimalno i za ispiralice Sial.

Za midget impingere je efikasnost to bolja što je brzina strujanja zraka sporija. Zbog širine ulazne cijevi ( $\Phi$  1 mm) zrak prolazi u relativno velikim mjehurićima, pa nije moguće postići manju brzinu od 200 ml/min, tako da je ta brzina ujedno optimalna.

Ispiralice Tos, impingeri sa sintrovanom cijevi MSA, i sa domaćim sintrovanim pločicama dali su jako varijabilne rezultate, koji su ukazivali na to da je veća varijabilnost u efikasnosti među pojedinim ispiralicama iste vrste nego varijabilnost zbog različite brzine strujanja zraka.

#### b) Relativna efikasnost ispiralica

Ispitivanja smo proveli pod istim uvjetima kao i u prethodnom pokusu, samo uz konstantnu, optimalnu brzinu strujanja zraka. Pokazalo se da postoje velike razlike ne samo između pojedinih vrsta ispiralica, nego kod primitivnije izvedenih ispiralica i među pojedinim primjercima iste vrste (slika 5). Efikasnost, naime, mnogo ovisi o kontaktnoj površini, u ovom slučaju o promjeru mjehurića. Ako sintrovana pločica ili cijev nisu dobro utaljenc, onda dio zraka ide kroz takvu pukotinu

direktno u tekućinu u obliku većeg mjehurića zraka male kontaktne površine. S brojem i veličinom takvih nepoželjnih većih mjehurića varirajuće i efikasnost pojedine ispiralice.

	1	2	3	4	5	6
ISPIRALICA :	PYREX	SIAL	TOS	IMPINGER s domaćom sintrovanom pločicom	IMPINGER s sintrovanom cijevi MSA	IMPINGER standardni MSA
EFIKASNOST: %	52	50	38	32	26	19
KOEFICIJENT VARIJABILNOSTI: %	25	5	11	10	12	5
Relativna efikasnost prema evakuiranoj posudi: %	87	83	63	53	43	32

Slika 5. – Efikasnost ispiralice za hvatanje  $\text{NO}_2$  iz zraka

Najbolje rezultate su dale ispiralice Pyrex (6 primjeraka) i što se tiče efikasnosti i što se tiče konsistentnosti rezultata među pojedinim primjercima. Češke ispiralice Sial (12 primjeraka) bile su gotovo isto tako efikasne, ali manje homogene. Domaće ispiralice Tos (8 primjeraka), impingeri sa sintrovanom cijevi MSA (6 primjeraka) i impingeri sa sintrovanom pločicom izrađenom u radionici Instituta (12 primjeraka) bili su manje efikasni i dali među sobom nekonsistentne rezultate. Midget impingeri (10 primjeraka), iako su vrlo slabo efikasni, ipak daju relativno vrlo konsistentne rezultate – uz konstantne uvjete. S obzirom na to da im se efikasnost mijenja i s temperaturom, i s brzinom strujanja i koncentracijom, nisu ipak upotrebljivi ni tamo gdje se radi o višim koncentracijama  $\text{NO}_2$  i gdje, s obzirom na visoku osjetljivost metode, njihova niska efikasnost ne bi mnogo smetala.

Ako se spoji više impingera u seriju, ukupna efikasnost je nešto konstantnija, kao što se vidi iz rezultata prikazanih u tablici 2.

Tablica 2  
Efikasnost impingera

Broj impingera vezanih u seriju . . .	1	2	3	4
Ukupna prosječna efikasnost . . . . .	16	26	33	37
Koeficijent varijabilnosti . . . . .	26,0	10,3	9,5	10,4

Prema tome, nemamo li drugih ispiralica na raspolaganju, mogu se za nuždu u svrhu grube orijentacije upotrijebiti 2 midget impingera spojena u seriju. Dodavanje trećeg ili četvrtog impingera nema mnogo smisla, jer ne pridonosi više daljem poboljšanju konstantnosti rezultata.

Praktički znači, treba sumu  $\text{NO}_2$  nađenog u 2 impingera spojena u seriju korigirati množenjem sa 4. Ako se temperatura za vrijeme uzimanja uzoraka ne razlikuje mnogo od sobne, dobiveni rezultat će biti aproksimacija prave vrijednosti.

Od ispitanih ispiralica mogu se, dakle, preporučiti samo Pyrex i Sial. Dalja smo ispitivanja vršili samo ispiralicama Pyrex.

### c) Utjecaj temperature

Iz sistema od 5 boca koncentracije  $16 \mu\text{g NO}_2$  na litru zraka uzeli smo po 3 l u po dvije ispiralice Pyrex spojene u seriju sa po 30 ml reagensa, i to pri 0, 20 i  $50^\circ\text{C}$ . Ispiralice s reagensom smo stavili u termostat da se kondicioniraju na određenu temperaturu. Zrak je iz sistema boca prolazio prvo kroz staklenu spiralu koja je bila također u termostatu kako bi se zrak predkondicionirao prije ulaza u ispiralice.

Ako se uzme da je suma efikasnosti obadviju ispiralica pri  $20^\circ\text{C}$  100%, onda će relativna efikasnost za razne temperature biti kao što je navedeno u tablici 3. Vidi se da je efikasnost najbolja pri sobnoj temperaturi. Prema nižim i višim temperaturama efikasnost opada, a to se

Tablica 3

*Utjecaj temperature na efikasnost hvatanja  $\text{NO}_2$  u ispiralice*

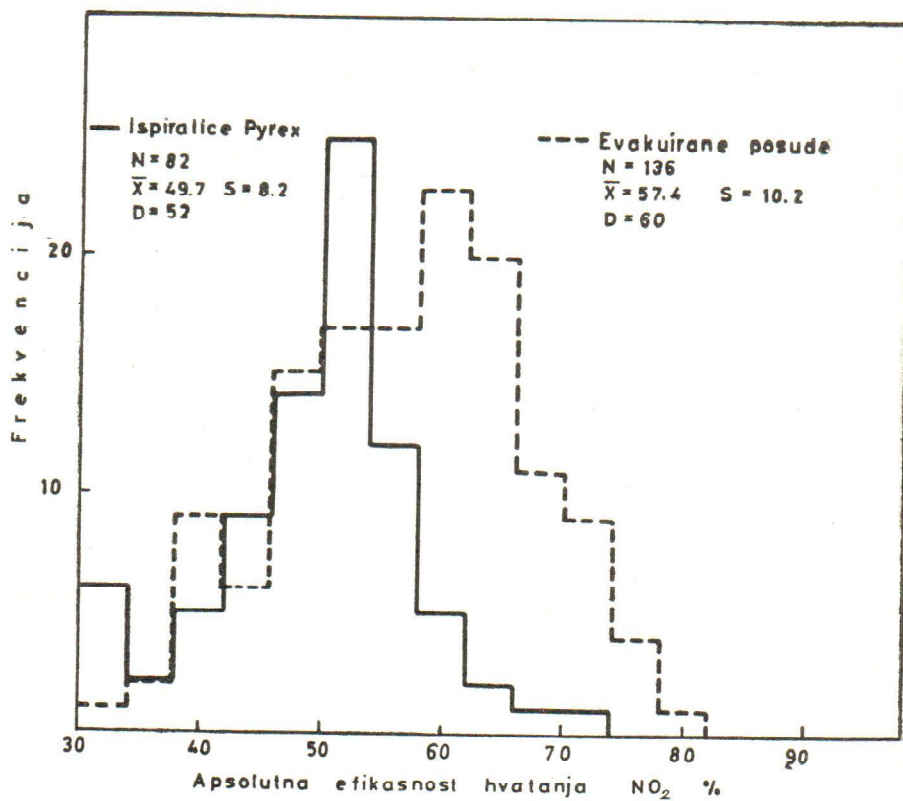
Temperatura $^\circ\text{C}$	Relativna efikasnost ispiralica		
	I	II	I i II
0	91,3	4,1	95,4
20	98,0	2,0	100,0
50	90,9	9,1	100,0

može tako tumačiti, da je kod nižih temperatura doduše bolja apsorpcija, ali reakcija ide sporije, a kod viših upravo obratno. Razlike, međutim, nisu jako velike, s gledišta zahtjeva koji se postavljaju na terensku metodu, ali se ipak može preporučiti da se, ako se temperatura znatno razlikuje od sobne, uzorak uzme u dvije ispiralice serijski povezane ili da se ispiralica drži u kupelji od  $20\text{--}25^\circ\text{C}$ .

Efikasnost određivanja  $\text{NO}_2$  u zraku

Kako bismo ispitali koliko se od  $\text{NO}_2$  iz zraka veže s reagensom u azoboju, poslužili smo se evakuiranim posudama, jer smo smatrali da se pri uzimanju uzoraka u evakuirane posude sav  $\text{NO}_2$  iz uzorka apsorbira u reagensu, tako da nam odnos dokazanog  $\text{NO}_2$ , naprema teoretski prisutnom u uzorku, daje direktno postotak  $\text{NO}_2$  koji sudjeluje u reakciji s reagensom. Pri uzimanju uzoraka u ispiralice, na ukupnu efikasnost metode utječe i efikasnost hvatanja  $\text{NO}_2$  u reagens pri prolazu zraka kroz ispiralicu.

S obzirom na relativno velike mogućnosti pogreške u pripremi baždarnih smjesa, – a uzimajući u obzir da smo željeli dobiti podatak o apsolutnoj efikasnosti metode, – izvršili smo veliki niz eksperimenata i rezultate statistički obradili. Uzeli smo u račun 82 neovisna podatka o efikasnosti ispiralice Pyrex za koncentracije  $0,05\text{--}40 \mu\text{g NO}_2$  po litri



Slika 6. – Histogrami frekvencije efikasnosti evakuiranih posuda i ispiralice Pyrex za uzimanje uzoraka  $\text{NO}_2$  iz zraka

zraka i 136 podataka o efikasnosti evakuiranih posuda (plinske pipete i tikvice s ubrušenim čepom i pipcem) za koncentracije 10–500  $\mu\text{g}$   $\text{NO}_2$  po litri zraka. Na slici 6 su prikazani histogrami frekvencija tih rezultata, dane su aritmetičke sredine ( $\bar{x}$ ), standardne devijacije ( $s$ ) i dominantne vrijednosti ( $D$ ). S obzirom na to da u cijelom postupku ima relativno više mogućnosti za gubitke nego za pogreške u smislu povećanja rezultata, smatramo da je opravdanije uzeti dominantnu vrijednost kao najbolju ocjenu prave efikasnosti, negoli aritmetičku sredinu, koja je, pod utjecajem većeg broja niskih rezultata, pomaknuta ulijevo. Tako dobivamo da 60% od ukupno uhvaćenog  $\text{NO}_2$  sudjeluje u reakciji s reagensom. Pri hvatanju uzoraka u ispiralice Pyrex ukupna efikasnost određivanja  $\text{NO}_2$  u zraku je 52%, a to znači da je u tom slučaju relativna efikasnost hvatanja  $\text{NO}_2$  u reagens 87%.

Patty i Petty (11) navode mnogo manju varijabilnost rezultata baždanjenja, svega 5%. Odstupanja Gillovihi rezultata (13) su sličnoga reda veličine kao i naša.

U svakom slučaju se prosjeci naših rezultata za efikasnost određivanja  $\text{NO}_2$  u zraku vrlo dobro slažu s prosjecima Pattyja i Pettyja i s prosjecima Gilla, iako su pokusi izvedeni u različito vrijeme, u različitim laboratorijima, različitim tehnikama rada, pa čak i sa dva različita reagensa: Griess-Ilosvayevim (I) i Saltzmanovim (II). Činjenica da je odnos između količine  $\text{NO}_2$ , stvarno prisutne u uzorku zraka, i količine

Tablica 4  
Efikasnost određivanja  $\text{NO}_2$  u zraku

Autor	Godina	Tip reagensa	
		I	II
		efikasnost %	
Patty i Petty . . . . .	1943	57	
Saltzman . . . . .	1954		72
Gill . . . . .	1960	55	58
Vlastiti rezultati . . . . .	1962		57

$\text{NO}_2$ , dokazane u obliku azoboje, utvrđen eksperimentalno, ne može se dakle smatrati ozbiljnim nedostatkom te metode. Zbunjuje jedino Saltzmanov rezultat, koji prilično iskače među ostalim rezultatima.

#### Minimalno vrijeme kontakta

Prema navodima iz literature (9, 11, 13) pri uzimanju uzoraka u evakuirane posude ili brizgalice uzorak treba ostaviti u kontaktu s reagensom 15 minuta uz povremeno mućkanje, da bi se dovršila apsorpcija i reakcija. Provjerili smo da li je uistinu potreban tako dugi kontakt. U



pet plinskih pipeta podjednagog volumena uhvatili smo jedan za drugim uzorke iz sistema od pet boca, dakle uzorke jednake koncentracije. Prvi uzorak je bio u kontaktu s reagensom, uz lagano mućkanje, 15 minuta, drugi 10, treći 5, četvrti 3, a peti 1 minutu, i odmah nakon toga vremena sadržaj svake pojedine pipete prenesen je u cilindar s ubrušenim čepom, kako bi se prekinuo kontakt s uzorkom zraka. Mjerenje optičke gustoće otopina izvršeno je nakon daljih 30 minuta. Uzorci, koji su bili u kontaktu 5, 10 i 15 minuta, dali su potpuno identične rezultate. Uzorak sa 3 minute kontakta dao je za 2% niži rezultat, što međutim može biti uzrokovano i eksperimentalnom greškom, a uzorak sa 1 minutom kontakta dao je za gotovo 10% niži rezultat od ostalih. Prema tome, 5 minuta kontakta je potpuno dovoljno za apsorpciju.

Na isti način ispitano je i minimalno vrijeme kontakta za ICI-reagens. Tu se pokazalo da je već 1 minuta dovoljna za potpunu apsorpciju.

Rezultati ispitivanja potrebnog vremena kontakta za uzorke  $\text{NO}_2$  iz zraka sa Saltzmanovim i ICI-reagensom prikazani su u tablici 5.

Tablica 5  
Minimalno vrijeme kontakta  $\text{NO}_2$  i reagensa

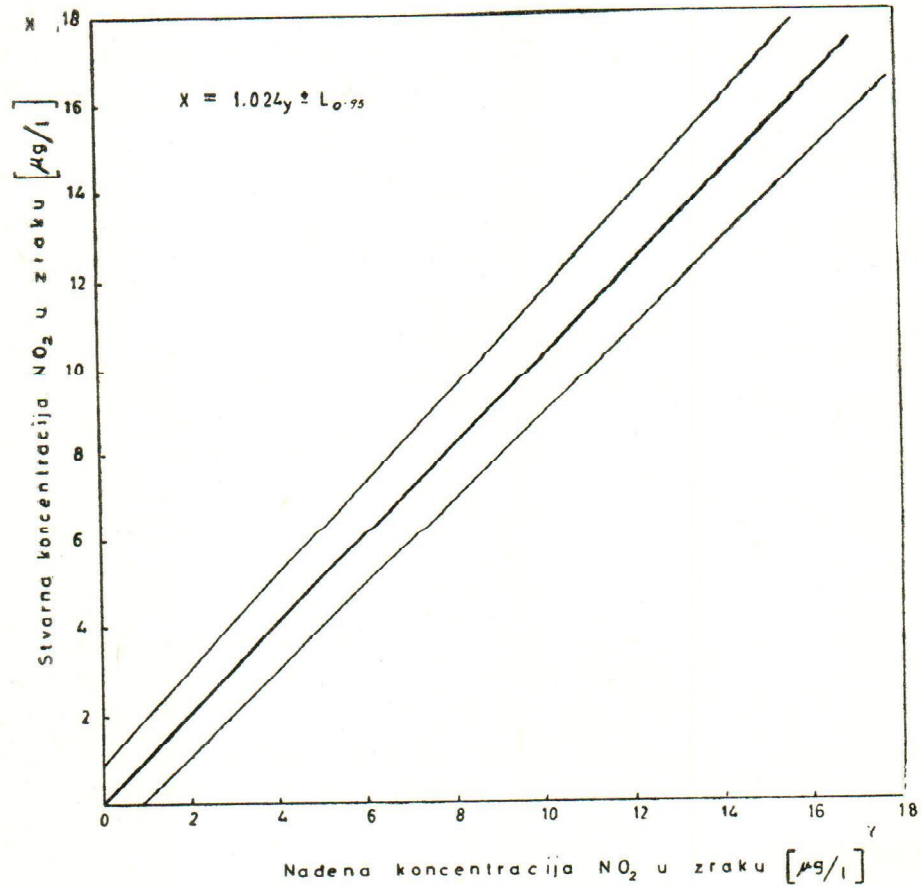
Reagens	Vrijeme kontakta u minutama				
	1	3	5	10	15
	Efikasnost %				
Saltzman . . . . .	45,4	49,2	50,0	50,0	50,6
ICI . . . . .	50,4	50,0	49,3	46,6	50,1

Posebni uzorak, uhvaćen u Saltzmanov reagens, ostao je u kontaktu uz lagano mućkanje 5 minuta, odmah nakon toga je prenesen u kivetu Beckmanova spektralnog fotometra, pa je mjerena optička gustoća otopine dok nije prestala rasti, a to je bilo nakon 12 minuta. Znači da se reakcija nastavlja i pošto je apsorpcija već dovršena. Za praktičnu primjenu vrijedi, dakle, isto što i za reakciju nitrit-iona s reagensom, tj. da optičku gustoću treba mjeriti 15 minuta nakon početka reakcije.

#### Pouzdanost metode

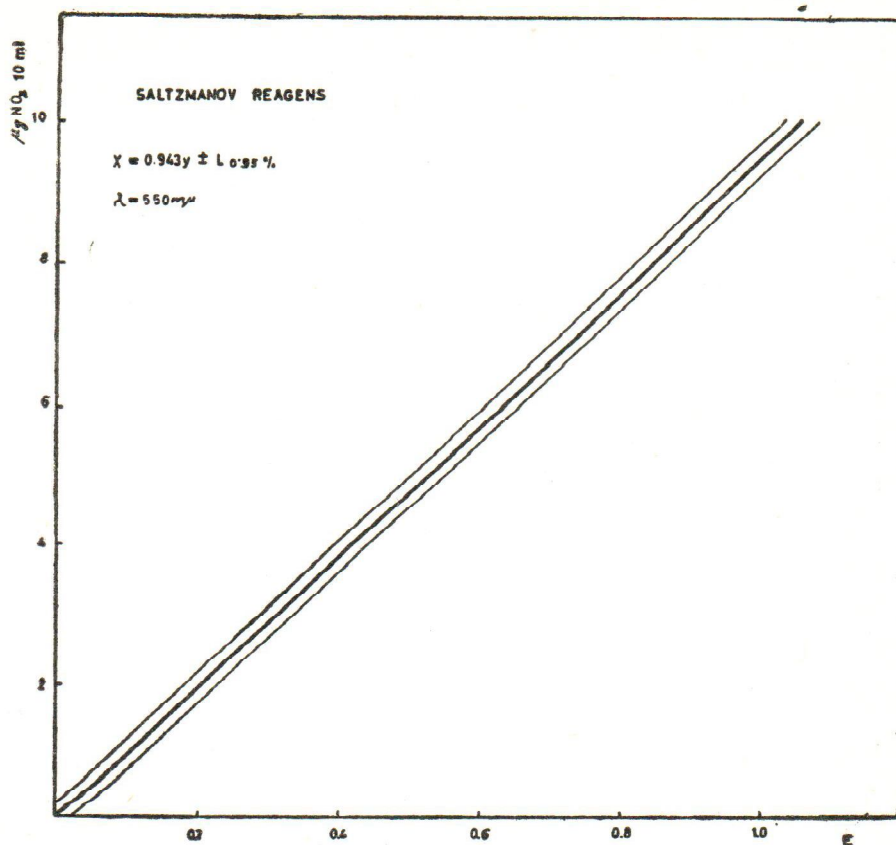
Kako bismo dobili uvid kolika je ukupna pogreška cijelog postupka za određivanje  $\text{NO}_2$  u zraku, tj. uzimanja uzorka i analitičke metode, uzeli smo 7 uzoraka po 3 litre zraka u ispiralice Pyrex iz jedne bocc od 10 litara. Budući da smo sve uzorke uzeli iz iste baždarne smjese, eliminirana je pogreška pripreme baždarne smjese. Teoretske koncentracije pojedinih uzoraka izračunali smo po eksponencijalnoj jednadžbi za tok razređivanja u jednoj boci (17). Raspon koncentracije bio je od 16,2 do

2,4  $\mu\text{g/l}$ . Invertirani pravac, sa kojeg se može ocijeniti koncentracija nepoznatog uzorka, i 95% granice pouzdanosti ocjene, dane su na slici 7. Radi usporedbe je na slici 8 prikazan invertirani pravac sa 95% granicama pouzdanosti za samu analitičku metodu. Pogreška analitičke metode iznosi približno  $\frac{1}{5}$  pogreške cijelog postupka.



Slika 7. – Invertirani pravac s granicama pouzdanosti za određivanje  $\text{NO}_2$  u zraku

Pojedinačno je ispitana efikasnost ispiralica Pyrex za više koncentracije od navedenih (do 40  $\mu\text{g/l}$ ) i za niže koncentracije sve do 0,05  $\mu\text{g/l}$  (3 puta manja koncentracija od MDK za atmosferu naselja prema ruskim normama) i za volumen uzorka od 6, 9, 15, 30 i 100 litara. Za sve te slučajeve efikasnost je bila istog reda veličine.



Slika 8. – Invertirani pravac s granicama pouzdanosti za određivanje  $\text{NO}_2^-$  u otopini

#### DISKUSIJA

Među metodama za određivanje  $\text{NO}_2$  koje nalazimo u literaturi najpovoljnije su one na bazi stvaranja azoboja, jer su najjednostavnije, najosjetljivije i specifične za  $\text{NO}_2$ . U literaturi je opisano niz modifikacija tih metoda koje se među sobom razlikuju po upotrebljenom reagensu i po načinu uzimanja uzoraka. Svi reagensi su modifikacije poznatog Griess-Ilosvayeva reagensa. Mi smo ispitali 3 modifikacije koje su našle najširu primjenu, a to su Saltzmanova, Jacobs Hoccheiserova i varijanta originalnog Griess-Ilosvayeva reagensa prema ICI priručniku.

Pokazalo se da je Saltzmanov reagens najbolji i što se tiče stabilnosti obojenog produkta i što se tiče raspona koncentracija za koje se on

može primijeniti. ICI-reagens ima samo jednu prednost, a to je da se boja brže razvija, no on se može upotrijebiti samo ako koncentracija sakupljenog  $\text{NO}_2$  u otopini reagensa nije veća od  $0,5 \mu\text{g NO}_2$  po ml; inače dolazi ubrzo do taloženja obojenog produkta. Prema tome, ako je potrebna brza orijentacija na terenu, može se upotrijebiti ICI-reagens i boju uzorka usporediti vizuelno s nizom standarda pripremljenih istog dana. Za sve ostale slučajeve bolje je i sigurnije upotrijebiti Saltzmanov reagens.

Svi reagensi i obojeni produkti se mijenjaju pri duljem stajanju na suncu i pri visokim temperaturama, pa to treba imati na umu pri upotrebi.

Način uzimanja uzoraka u opisanim metodama je ili statički ili dinamički, a to ujedno i uvjetuje da li će se kao posuda za uzimanje uzoraka upotrijebiti evakuirana posuda ili ispiralica. Uzorak se može hvatati direktno u reagens ili u otopinu lužine, pa se reagens dodaje naknadno. Hvatanje uzoraka u lužinu je ravnopravno s hvatanjem u reagens, ako uzorke hvatamo u evakuirane posude (15). Postoji jedino opasnost da se pri eventualnom kontaktu lužine s gumom otopina zamuti. Pri uzimanju kontinuiranih uzoraka, pa čak ako je otopina lužine i koncentriranija i ako se dodaje butilni alkohol, koji dobrim pjenjenjem omogućuje veliku kontaktnu površinu, efikasnost je slabija nego pri hvatanju uzoraka u reagens (20), a rezultati su nekonsistentni (21).

Mi smo u orijentacionim pokusima s lužinom dobili i varijabilne rezultate i u svakom slučaju slabiju reprodukciju nego kod reagensa, pa čak i kad smo smanjili brzinu strujanja zraka ispod  $0,1 \text{ l/min.}$ , dakle uz mnogo sporiji protok zraka nego li  $1,3 \text{ l/min.}$  kako to preporučuju Jacobs-Hochheiser, kojih podaci o efikasnosti (90%) nisu dobiveni na temelju baždarenja sa smjesama  $\text{NO}_2$  i zraka poznate koncentracije nego na temelju relativne efikasnosti prve ispiralice u odnosu na efikasnost dviju ispiralica spojenih u seriju. Zbog toga smo napustili hvatanje uzoraka u lužinu.

Hvatanje uzoraka u evakuirane posude, koje je bilo jedini izlaz u vrijeme kad nije bilo dovoljno efikasnih ispiralica, ima i svojih nedostataka. Prvo, što je volumen uzorka ograničen volumenom posude, a posude većeg volumena od 2–3 l vrlo su nezgodne za nošenje na teren i rukovanje, tako da praktički ne dolaze u obzir. Ta veličina uzorka je potpuno dovoljna određujemo li  $\text{NO}_2$  u radnoj atmosferi, ali nije dovoljna da bismo obuhvatili MDK za atmosferu naselja. Pored toga, uzimanje uzoraka u evakuirane posude je samo po sebi nesporno, jer, ili treba posude evakuirati u laboratoriju, pa ih evakuirane nositi na teren i vjerovati da je vakuum ostao isti, ili treba nositi manometar, pa kontrolirati podtlak neposredno prije uzimanja uzoraka, ili nositi i pumpu, pa evakuirati posude na licu mjesta. Ni jedno rješenje nije idealno.

S ispiralicama je opet teškoća što ne možemo imati pouzdane rezultate ako nismo prije na desetak ispiralica iste vrste ispitali kolika im je efikasnost u odnosu na evakuirane posude, i da li su pojedini primjerci među sobom konsistentni. Od ispiralica koje smo mi ispitali zadovoljavale su samo Pyrex i Sial.

Midget impingeri, koji su inače vrlo praktični i mogu se primijeniti za uzimanje uzoraka velikog broja drugih supstancija koje se brzo i dobro otapaju ili kemijski vežu, ovdje zatajuju. Ipak se, nemamo li drugih ispiralica mogu za grubu orijentaciju upotrijebiti midget impingeri, i to po 2 spojena u seriju. Dok se efikasnost jednog impingera jako mijenja s koncentracijom, suma efikasnosti 2 impingera je relativno konstantnija i iznosi oko 25% (koeficijent varijabilnosti 10%), ako se temperatura pri uzimanju uzoraka ne razlikuje mnogo od sobne.

Pitanje, koliko od stvarno prisutnog  $\text{NO}_2$  u uzorku zraka sudjeluje u kemijskoj reakciji, pretpostavljajući potpunu apsorpciju  $\text{NO}_2$  iz uzorka u reagens, ključno je pitanje bez rješenja kojeg je cijela metoda bezvrijedna. Za ta su se ispitivanja koristile evakuirane posude, jer uzorak zraka može ostati dovoljno dugo u kontaktu s reagensom, kako bi se sigurno sav  $\text{NO}_2$  iz uzorka vezao.

Teoretski bi trebalo 50%  $\text{NO}_2$  prijeći u  $\text{HNO}_2$ , a samo taj dio može sudjelovati pri stvaranju azoboje. U praksi su svi autori koji su radili sa smjesama  $\text{NO}_2$  i zraka poznate koncentracije dobili veću efikasnost od 50%. Saltzman tu pojavu tumači otapanjem jednog dijela  $\text{NO}_2$  u vodi i stvaranjem ekvimolekularnih količina  $\text{HNO}_2$  i  $\text{HNO}_3$ , kao što je to i predviđeno. Nastala  $\text{HNO}_2$  sudjeluje dalje u stvaranju azoboje. Drugi dio  $\text{NO}_2$  iz zraka može međutim direktno diazotirati sulfanilnu kiselinu, pa se prema tome taj dio iskorišćuje 100%, tako da ukupno reagira više od 50%  $\text{NO}_2$  uhvaćenog iz zraka. O tome koliko će  $\text{NO}_2$  direktno reagirati, ovisi koliko ćemo postotaka od ukupnog  $\text{NO}_2$  odrediti tom metodom.

Rezultati Gilla za Griess-Ilosvayev i Saltzmanov reagens vrlo se dobro slažu s rezultatima Pattyja i Pettyja za Griess-Ilosvayev reagens: svi se kreću između 55 i 58%. Saltzman, međutim, navodi iskorištenje od 72% pri reakciji  $\text{NO}_2$  s njegovim reagensom. Naši se rezultati slažu s rezultatima Gilla. Sada se postavlja pitanje da li je Saltzman činio neku sistematsku pogrešku ili je njegova tehnika rada bila savršenija, pa su s obzirom na prije spomenutu činjenicu, da pri pripremi baždarnih smjesa  $\text{NO}_2$  sa zrakom ima više izgleda za gubitke, negoli za pogreške u smislu dobivanja viših koncentracija od proračunanih – njegovi rezultati bliže pravim vrijednostima. Ako je Saltzman u pravu, pa ako računamo s iskorištenjem od 60% (naš rezultat), precijenit ćemo koncentraciju  $\text{NO}_2$  u zraku, tj. bit ćemo preoprezni pri ocjeni higijenske kvalitete zraka, a to je još uvijek bolje nego da je potcijenimo, a to bismo učinili ako bismo računali sa Saltzmanovim podacima u slučaju

da oni nisu tačni. Saltzmanova procjena efikasnosti određivanja  $\text{NO}_2$  se uostalom razlikuje za 25% od naše, a to za terensku metodu i nije tako velika razlika.

Na temelju svega iznesenog očito je da je najpovoljniji postupak za hvatanje  $\text{NO}_2$  iz zraka uzimanje uzoraka u Saltzmanov reagens pomoću ispiralica s pločicom od sintrovanog stakla visoke, uniformne i poznate efikasnosti. Ukoliko se primjenjuju ispiralice Pyrex ili Sial, one se pune sa 30 ml reagensa, a brzina strujanja zraka treba da bude između 0,1 i 0,6 l/min. Uzimanje uzoraka treba prekinuti kad nastane dovoljno intenzivna boja za mjerenje. Uzimaju li se 24-satni uzorci, ili tzv. vagani uzorci – kod kojih se jednim uzorkom obuhvaća jedna tehnološka operacija ili njezin karakteristični odsječak – ne obaziremo se na intenzitet boje nego, ako je boja uzorka preintenzivna za mjerenje, razređujemo uzorak reagensom do povoljnog intenziteta.

Mjerenje ekstinkcije je najbolje izvršiti istog dana, najranije 15 minuta nakon početka reakcije. Ako nije moguće mjeriti uzorak istog dana, može se to učiniti i kojeg od narednih dana i rezultat korigirati, budući da ekstinkcija pada u prosjeku svakog dana na 96% prethodne vrijednosti. Iz baždarenog pravca, dobivenog mjerenjem ekstinkcije standardnog niza, očita se koncentracija, koja se za ispiralice Pyrex i Sial množi sa 2, da bismo dobili stvarnu koncentraciju  $\text{NO}_2$  u uzorku. Točnost i preciznost metode zadovoljava.

Cijeli eksperimentalni dio ovog rada bio je izvršen uz vrlo efikasnu i savjesnu tehničku suradnju *Ankice Palanović*, kojoj se na toj pomoći najtoplije zahvaljujem. Zahvaljujem se i *Jadranci Oštrić* koja je sudjelovala u završnoj fazi rada.

#### Literatura

1. Gray, E. Le B.: Arch. Ind. Health 19 (1959) 479.
2. Wade, H. A., Elkins, H. B., Ruotolo, B. P. W.: Arch. Ind. Hyg. Occupational Med. 1 (1950) 81.
3. Katz, M.: Some Aspects of the Physical and Chemical Nature of Air Pollution, V. poglavlje knjige: Air Pollution, WHO Monograph series No 46., Geneva 1961.
4. Higijensko tehnička zaštita pri radu. Dopuštene maksimalne koncentracije škodljivih materija u atmosferi radnih prostorija i radilišta. JUS Z. BO. 001 1957.
5. Threshold Limit Values for 1961, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 22 (1961) 326.
6. Smeljanskij, Z. B. i Ulanova, I. P.: Gigiena truda i profesionalnie zabojevanij, Medgiz, Moskva 1959.
7. Alekseeva, M. V.: Opređenje atmosfernih zagrjaznenij, Medgiz, Moskva 1959.
8. Cholak, J., McNarry, R. R.: J. Ind. Hyg. Toxicol. 25 (1943) 354.
9. Saltzman, B. E.: Anal. Chem. 26 (1954) 1949.
10. Methods for the Detection of Toxic Gases in Industry, Department of Scientific and Industrial Research, Leaflet No 5, H. M. Stationary Office, London 1939.
11. Patty, F. A., Petty, G. M.: J. Ind. Hyg. Toxicol. 25 (1943) 361.

12. *Elkins, H. B.*: The Chemistry of Industrial Toxicology, II. Ed., Wiley, New York 1959.
13. *Gill, W. E.*: Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 21 (1960) 87.
14. *Jacobs, M. B., Hochheiser, S.*: Anal. Chem. 30 (1958) 426.
15. *Strafford, N., Strouts, C. R. N., Stubbings, W. V.*: The Determination of Toxic Substances in Air, A manual of ICI Practice, Heffer, Cambridge, 1956.
16. *Fugaš, M., Pauković R., Topolnik, Z.*: Arhiv hig. rada 10 (1956) 155.
17. *Stead, F. N., Taylor, G. J.*: J. Ind. Hyg. Toxicol. 29 (1947) 408.
18. *Setterlind, A. N.*: Am. Ind. Hyg. Assoc. Quart. 14 (1953) 113.
19. *Jacobs, M. B.*: Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents, Interscience Publishers Incorporation, New York, 1949.
20. *Perry, W. H., Tabor, E. C.*: Arch. Environmental Health 4 (1962) 254.
21. *Tada, O.*: J. Sci. Labour (Japan) 37 (1961) 8.

### Summary

#### DETERMINATION OF NITROGEN DIOXIDE IN AIR

Three modifications of the Griess-Ilosvay reagent for the nitrite determination were investigated - the one according to the Manual of the ICI practice, the second after Saltzman, and the third after Jacobs and Hochheiser.

Saltzman's reagent was found to be better than the ICI's concerning the colour intensity and the concentration range for which the reagent could be applied, and better than Jacobs' and Hochheiser's concerning the time of colour development and colour stability.

Sunlight and elevated temperatures have unfavourable effects upon the reagents and their coloured products with  $\text{NO}_2$ . The colour produced by Saltzman's reagent, as well as the reagent itself, were very stable at room and refrigerator temperatures. The ICI reagent has one advantage only: a more rapid colour development, so that it can be used for quick exposure assessment, on condition that the resulting concentration of  $\text{NO}_2^-$  is not higher than 0.5 mg per ml of solution. The colour produced in the reaction of  $\text{NO}_2$  with the ICI reagent was not stable for the concentrations higher than those mentioned above.

The consistency of the results obtained with several absorbers of the same type were examined. Out of the six types of absorbers only Pyrex and Sial absorbers with a fritted disk proved satisfactory; the optimal conditions for their use were as follows: air flow 0.1-0.6 l/min; temperature not differing too much from 20°C.

As to how much of  $\text{NO}_2$  actually present in the air sample takes part in the production of the azo-dye, the results of Gill (55.58%) are in good agreement with the results of Patty and Petty (57%). Saltzman, however, claims a recovery of 72%. Our results (60%) obtained for the samples taken in evaporated bottles from known mixtures of  $\text{NO}_2$  and the air prepared after Gill confirm the results of Patty-Petty and Gill.

Trapping efficiency of Pyrex and Sial absorbers was about 85%, if the efficiency of evacuated bottles was taken as 100%. The overall efficiency of the method using Pyrex or Sial absorbers was practically 50%.

Under the given conditions the method is accurate and reliable for a wide concentration range: from a few parts per billion to several thousand parts per million.

*Institute for Medical Research, incorporating  
the Institute of Industrial Hygiene,  
Zagreb*

*Received for publication  
September 1, 1962*