

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO	
RAD: 14-185633- -5	FECHA: 2016-04-19 08:15:33
DEP: 2020 DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES	EVE: 1 REGISTRO/DEPOSITO/CONCESION/DEPOSITO
TRA: 2 PATENTES DE INVENCION	FOLIOS: 10
ACT: 519 TRASLADOINFORME	

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D.C.,

Abogado(a)/Señor(a)
FELIPE EDUARDO FIGUEROA CARDOZO

Asunto: Radicación: 14-185633- -5
Trámite: 2
Evento: 1
Actuación: 519
Oficio: 4437
Folios: 10

Patente de Invención	X			Patente de Modelo de Utilidad	
Vía Nacional	X				
Vía PCT (Fase Nacional)		Capítulo I		Capítulo II	
No. Solicitud Internacional					
Fecha de Presentación Internacional					

Como resultado del examen de fondo realizado, con fundamento en el Artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se comunica:

1. Documentos estudiados

Descripción:	Radicado N° 14-185633-00000-0000	25/Agosto/2014
Reivindicaciones:	Radicado N° 14-185633-00000-0000	25/Agosto/2014
Dibujos:	Radicado N° 14-185633-00000-0000	25/Agosto/2014

2. Objeto de la invención

De acuerdo con lo establecido en el numeral 1.2.2.2 del capítulo primero del Título X de la Circular Única para efectos del examen de patentabilidad, se tendrá en cuenta la tasa pagada por la solicitante al momento de comenzar el examen para las reivindicaciones adicionales; esto es que cuando la solicitud contenga más de diez (10) reivindicaciones y no se haya pagado la tasa complementaria, sólo se estudiarán las cubiertas por la tasa pagada. En el presente caso se estudiarán las reivindicaciones 1 a 6 del capítulo reivindicatorio (Pág. 18 y 19, Radicado N° 14-185633-00000-0000).

Título de la solicitud: “Proceso de remoción de contaminantes en lixiviados y aguas residuales industriales mediante ozonización catalítica heterogénea” (Pág. 5, Radicado N°. 14-185633-00000-0000).

El problema planteado en esta solicitud consiste en la necesidad de disminuir la carga

orgánica y los compuestos recalcitrantes de los efluentes de distintos orígenes pero con similar carga contaminante.

Para resolver este problema técnico la solicitud en estudio proporciona un proceso de descontaminación de lixiviados y aguas residuales industriales mediante ozonización heterogénea en el que se incorpora un catalizador magnético el cual, finalizado el proceso de ozonización, es recuperado a través de un campo magnético.

El objeto de la presente solicitud se relaciona con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP): C02F 01/48.

3. De la solicitud de patente

Reivindicaciones (Art 30 D 486, Art 22 PCT)

La evaluación de los criterios de claridad y concisión de las reivindicaciones presentadas permite encontrar que:

- La reivindicación 1 tiene por objeto un proceso, sin embargo muestra la secuencia de etapas técnicas de manera general, sin reivindicar sus condiciones técnicas tales como: temperatura, tiempo, presión, flujos, entre otras, las cuales definen completamente la invención. Se sugiere realizar las aclaraciones respectivas o definir la invención por sus características esenciales, teniendo en cuenta no modificar o ampliar la materia ya divulgada.
- La reivindicación 6 se refiere a una “*unidad de tratamiento*” que comprende varios equipos. Según esto, la parte caracterizante trata sobre un sistema, definido como un conjunto de dispositivos relacionados entre sí. Sin embargo, no es clara la relación entre los dispositivos dado que, por ejemplo, en el literal a) no se entiende si se trata de varios equipos relacionados o de un solo equipo que contiene el reactor generador de ozono, el difusor poroso y el mecanismo de salida tipo manguera. Se sugiere realizar las aclaraciones respectivas o definir la invención por sus características esenciales, teniendo en cuenta no modificar o ampliar la materia ya divulgada.
- La reivindicación 6 no está sustentada en la descripción porque las características reclamadas en la misma no figuran en la descripción. Se sugiere incorporarlas a la descripción para dar soporte. Esta modificación no supone ampliación puesto que las reivindicaciones iniciales se presentaron con la descripción (Art. 26 D 486).
- En las reivindicaciones 2 y 5, el marcador decimal empleado es el punto. El marcador decimal reconocido por la Organización Internacional de Normalización – ISO es la coma, por lo cual se solicita cambiar todos los marcadores decimales por coma.
- Las reivindicaciones 1, 4 y 6 presentan como características técnicas esenciales términos generales, tales como: “*efluente*” (1, 4), “*fuentes*” (1), “*cilindro de oxígeno comercial*” (1), “*difusor poroso*” (1, 6), “*manguera*” (1, 6), “*efluente líquido*” (1) y “*reactor cuantificador*” (6) los cuales, aunque corresponden a términos ampliamente conocidos, abarcan una extensa gama de posibilidades. De tal manera, sugieren de forma imprecisa que la protección se extiende a otras posibles variaciones, por lo cual se propone realizar las modificaciones respectivas utilizando términos que describan de forma menos general, definir claramente los rangos y/o restringir los componentes reclamados a aquellos que tienen un efecto técnico demostrado.
- En la reivindicación 2 no es claro si el flujo de oxígeno se distribuye en un filtro de vidrio poroso en la etapa b) o en el reactor.
- En la reivindicación 4, mencionan que el efluente en la etapa c) “*presenta un caudal entre 17 mg/L y 34 mg/L*”. Dichas unidades no corresponden a las unidades de caudal, que deben ser el volumen que pasa por un área dada en la unidad de tiempo, o el flujo másico que pasa por un área dada en la unidad de tiempo (Caudal¹). Además en la descripción el rango reclamado se describe como la

1 [https://es.wikipedia.org/wiki/Caudal_\(fluido\)](https://es.wikipedia.org/wiki/Caudal_(fluido))

concentración de ozono (17 mg/L-34mg/L) (Pág. 10, líneas 19 y 20). Se sugiere realizar las aclaraciones respectivas o definir la invención por sus características esenciales, teniendo en cuenta no modificar o ampliar la materia ya divulgada.

Descripción (Art 28 D 486)

En la reivindicación 1 se reclama el disclaimer (exclusión): *“no requiere sistema biológico previo”*, sin embargo, dicha característica no está mencionada explícitamente en la descripción. Así las cosas, dicha particularidad no tiene sustento en la memoria descriptiva. Con el ánimo de dar sustento a todas las características reclamadas se sugiere incorporarlas en la descripción. Esta modificación no supone ampliación de materia puesto que las reivindicaciones iniciales, que mencionan dichas características, fueron presentadas con la descripción.

4. Determinación del Estado de la Técnica

El estado de la técnica se determinó con base en la fecha de presentación de la solicitud de patente nacional: agosto 25 de 2014, y se encontraron los siguientes documentos que anticipan el objeto de esta solicitud:

Ítem	Documento	Título	Fecha de Publicación
D1	Art 1*	“Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater”	26/Febrero/2014
D2	Art. 2*	“Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator”	1996

El documento D1² divulga una nueva estrategia en el método de remoción por ozonización catalítica para la degradación de fenol de aguas residuales industriales. Se sintetizó un nano compuesto de carbono magnético, caracterizado y usado en el proceso de ozonización catalítica (COP) (Resumen).

El documento D2³ divulga una guía para la medición de la concentración de ozono en la fase gaseosa y, en particular, de los generadores de ozono comerciales (Resumen).

5. Examen de Patentabilidad (Art 14 D486)

Nivel inventivo (Art 18 D486)

La reivindicación 1 consiste en: *“Un proceso de ozonización catalítica heterogénea para la descontaminación de lixiviados y aguas residuales (...)”* (Pág. 18, Radicado N°. 14-185633-00000-0000).

Comparación de las características técnicas esenciales, con las del estado de la técnica:

Características esenciales	D1	D2
Un proceso de ozonización catalítica heterogénea para la descontaminación de lixiviados y aguas residuales provenientes de industrias gráficas y/o agroquímicas que comprende:	En el estudio se investiga una nueva estrategia del método de remoción por ozonización catalítica para la degradación de fenol de aguas residuales industriales (Resumen). Recientemente, los procesos de ozonización catalítica heterogénea (COP) se han investigado para mejorar la	No lo menciona.

2 Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. Shahamat Yousef Dadban et al. Journal of Environmental Health Science & Engineering 2014, 12:50, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3974053/>

3 Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator. Rakness Kerwin et al. Ozone Science and Engineering, Vol. 18, 209-229, 1996.

	eficiencia de los procesos de ozonización (Introducción, Párr. 4).	
a) La recolección del efluente directamente de su fuente.	Se produjo una solución de 1L de fenol con cierta concentración inicial en un vaso de precipitado de vidrio de 2L Tratamiento de Ozonización Catalítica, Párr. 4).	No lo menciona.
b) Una etapa de generación de ozono, en la cual el oxígeno previamente presurizado en un cilindro de oxígeno comercial, es sometido a una descarga de corona producida en un reactor cilíndrico de dos tubos dieléctricos.	El ozono fue generado a partir de oxígeno puro por medio de una descarga de corona usando un generador de ozono (ARDA, Modelo COG-1A) (Tratamiento de Ozonización Catalítica, Párr. 1). Los experimentos relacionados con la ozonización catalítica se realizaron en un reactor semi batch cilíndrico de acero inoxidable, (...) acoplado con otros elementos incluyendo (...) un cilindro de oxígeno puro (99,9%) (Tratamiento de Ozonización Catalítica, Párr. 4). No menciona que el reactor cilíndrico tenga dos tubos dieléctricos.	El enfoque de la guía propuesta es establecer un método de medición de la concentración de ozono con el propósito de determinar la tasa de producción de ozono de los generadores de ozono comerciales (Pág. 211, Párr. 1).
c) Una etapa de transferencia y distribución del ozono generado en la etapa b) al agua residual obtenida en la etapa a) a través de un difusor poroso, en donde se distribuye el ozono en el efluente durante 30 a 50 minutos.	Los experimentos relacionados con la ozonización catalítica se realizaron en un reactor semi batch cilíndrico de acero inoxidable, (...) acoplado con otros elementos incluyendo un generador de ozono, un difusor sinterizado para distribuir la corriente de aire de ozono en la solución, un cilindro de oxígeno puro (99,9%), un sistema de trampa de gas de ozono residual y un rotámetro de gas (Tratamiento de Ozonización Catalítica, Párr. 4). En la etapa 2 de la Tabla 2 se evidencia que la reacción se llevó a cabo entre 0 y 60 minutos (Tabla 2 y Figura 4).	No lo menciona.
d) Una etapa de adición del catalizador magnético magnetita Fe_3O_4 o $(\text{FeO})(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	En el proceso de ozonización catalítica heterogénea (COP) (...) se usan muchos catalizadores incluyendo metales, óxidos metálicos como (...) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ para mejorar la activación del proceso de ozonización (Introducción, Párr. 4). El catalizador nano-compuesto fue preparado a partir de carbón activado (AC) por medio del método de impregnación modificada usando Fe_3O_4 . (Materiales y métodos, Párr. 2). Hay nano-partículas de Fe_3O_4 enlazadas en la superficie del carbón activado por grupos hidroxilo. Los patrones de la difracción de rayos X (XRD) (...) muestran que las nano-partículas magnéticas en el compuesto son Fe_3O_4 puro. (...) En la Figura 1c se muestran las	No lo menciona.

	imágenes SEM del catalizador. Representan la morfología de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ con un tamaño promedio de partícula de 25-30 nm. (Resultados y Discusión – Caracterización de partículas de catalizador, y Fig. 1c).	
e) Una etapa de transferencia del ozono residual desde el reactor cilíndrico, hacia un segundo reactor que contiene una solución de KI al 2% p/v, a través de un mecanismo del tipo manguera ubicado en la parte lateral de dicho reactor.	El ozono fue regulado a una tasa de flujo másico constante de 33 mg/(L.min) a través de los experimentos medidos por el método de absorción estándar de yoduro de potasio (KI), y finalmente destruido en la corriente de gas residual del reactor en una solución concentrada de KI (Tratamiento de Ozonización Catalítica, Párr. 2). No menciona que el KI sea al 2% p/v, ni que la transferencia del ozono residual se haga a través de un mecanismo del tipo manguera.	Método A – Prueba de química húmeda: El método de química húmeda con yoduro de potasio (KI) se basa en el principio de que el ion yoduro es oxidado por el ozono para formar yodo a medida que el gas de ozono es burbujeado a través de una solución de KI. Cuando cesa el burbujeo, se ajusta el pH de la solución de KI con ácido sulfúrico a pH 3, o menos, para completar las reacciones (Pág. 211, Párr. 4). Procedimiento de prueba de ozono de química húmeda: Se presenta un procedimiento definitivo para realizar la prueba de química húmeda para permitir obtener resultados razonablemente consistentes con una estequiometría aproximada de 1:1. Reactivos: Yoduro de potasio (2%): disuelva 20 g de KI en un litro de agua destilada (Pág. 212, Párr. 5 y Pág. 213, literal 2.1.1).
f) Una etapa de retiro del catalizador magnético a través de un campo magnético.	En el estudio, se aplicó un nano-compuesto de carbono como catalizador para ozonización heterogénea (...). Este nano-compuesto tiene propiedades súper magnéticas, por lo que puede ser recuperado del efluente por medio de un campo magnético y reutilizado por varias veces sin que el catalizador se desactive (Introducción, Párr. 5). Desde un punto de vista práctico, las características más importantes del catalizador propuesto son: su mínima desactivación y la habilidad de ser recuperado por un imán después de la reacción (Durabilidad del Catalizador, Párr. 1)	No lo menciona.
g) Una etapa de drenaje del efluente líquido.	60 µL de la muestra recolectada fueron inyectadas al HPLC para análisis del fenol residual (Tratamiento de Ozonización Catalítica, Párr. 6). El efluente de COP obtenido después de 5 minutos de reacción en COP bajo condiciones óptimas, fue usado para tratamiento biológico (Mineralización de fenol en COP y biodegradabilidad del efluente, Párr. 9).	No lo menciona.

El documento D1 se considera el estado de la técnica más cercano a la invención definida en la reivindicación 1 porque divulga una nueva estrategia en el método de remoción por ozonización catalítica para la degradación de fenol de aguas residuales industriales. Se sintetizó un nano compuesto de carbono magnético, caracterizado y usado en el proceso de ozonización catalítica (COP) (Resumen).

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y el procedimiento de D1 consiste en que este último no divulga que el reactor cilíndrico de la etapa b) (generador de ozono) tenga dos tubos dieléctricos ni que, en la etapa e) el KI sea al 2% p/v ni que la transferencia del ozono residual hacia un segundo reactor se haga a través de un mecanismo del tipo manguera ubicado en la parte lateral de reactor cilíndrico.

El efecto que se logra al usar KI al 2% en p/v en la etapa e) es cuantificar el rendimiento del proceso, midiendo la concentración del ozono que no reacciona, mientras que la transferencia del ozono residual hacia un segundo reactor a través de un mecanismo del tipo manguera ubicado en la parte lateral del reactor cilíndrico no tiene un efecto técnico inesperado. Por su parte, que el reactor cilíndrico de la etapa b) (generador de ozono) tenga dos tubos dieléctricos tampoco tiene un efecto técnico inesperado.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: “¿Cómo modificar el procedimiento conocido en D1 para cuantificar el rendimiento del proceso, midiendo la concentración del ozono que no reacciona?”.

Sin embargo, el documento D2 divulga una guía para medir la concentración de ozono en fase gaseosa (Resumen), por medio de un procedimiento de prueba de ozono de química húmeda con yoduro de potasio (KI) que se basa en el principio de que el ion yoduro es oxidado por el ozono para formar yodo a medida que el gas de ozono es burbujeado a través de una solución de KI. Cuando cesa el burbujeo, se ajusta el pH de la solución de KI con ácido sulfúrico a pH 3, o menos, para completar las reacciones (Pág. 211, Párr. 4). Dicho procedimiento permite obtener resultados razonablemente consistentes con una estequiometría aproximada de 1:1 usando, como reactivo, yoduro de potasio (2%), preparado al disolver 20 g de KI en un litro de agua destilada (Pág. 212, Párr. 5 y Pág. 213, literal 2.1.1).

Por otra parte, la transferencia del ozono residual hacia un segundo reactor a través de un mecanismo del tipo manguera ubicado en la parte lateral de reactor cilíndrico, la cual no es divulgada por ninguno de los documentos en referencia, no aporta un efecto técnico inesperado dado que una persona normalmente versada en la materia conoce que las mangueras son tubos huecos flexibles diseñados para transportar fluidos de un lugar a otro y, en química, se usan para transportar productos químicos o gaseosos (Manguera⁴)

Así mismo, que el reactor cilíndrico de la etapa b) (generador de ozono) tenga dos tubos dieléctricos, lo cual no es divulgado por ninguno de los documentos en referencia, no aporta un efecto técnico inesperado dado que una persona normalmente versada en la materia conoce que la producción de ozono a nivel comercial más usada es a través de la descarga de corona, que se realiza en una celda cuyo diseño de tubos concéntricos es el más común. Este diseño tiene varias configuraciones para el diseño de los tubos. En esencia, el dieléctrico es un tubo de vidrio y el electrodo de alto voltaje es un conductor insertado dentro del tubo o una película metálica que recubre la superficie interna del tubo. El diseño puede ser de dos pasos o de paso de flujo (Principles of Ozone Generation, Pág. 4 a 9⁵).

4 <https://es.wikipedia.org/wiki/Manguera>

5 Principles of ozone generation. <http://watertecengineering.com/TZ000002%20Principles%20of%20Ozone%20Generation.pdf>

En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia teniendo como documentos de partida D1 y D2 junto con su conocimiento técnico, estaría en capacidad de, en la etapa b), usar un generador de ozono con dos tubos dieléctricos y, en la etapa e), usar KI al 2% p/v y transferir el ozono residual hacia un segundo reactor a través de un mecanismo del tipo manguera ubicado en la parte lateral de reactor cilíndrico, tal como los divulgados en el documento D2, en el procedimiento divulgado en el documento D1 para llegar así al objeto de la reivindicación 1 de la solicitud. Por lo cual se considera obvia.

Asimismo, el documento D1 divulga las características de las reivindicaciones dependientes así:

- Reivindicación 5: En la fase 2 de la Tabla 2 se evidencia que los experimentos para evaluar el efecto de la dosis de catalizador se realizaron a una concentración de catalizador entre 0,2-4 g/L (Tabla 2).

La reivindicación 6 consiste en: *“Una unidad de tratamiento de lixiviados y aguas residuales industriales (...)”* (Pág. 19, Radicado N°. 14-185633-00000-0000).

Comparación de las características técnicas esenciales, con las del estado de la técnica:

Características esenciales	D1	D2
Una unidad de tratamiento de lixiviados y aguas residuales industriales mediante ozonización catalítica heterogénea caracterizada porque comprende: a) Un reactor generador de ozono compuesto por dos tubos de descarga dieléctrica, un difusor poroso y un mecanismo de salida del tipo manguera en su parte transversal.	Los experimentos relacionados con la ozonización catalítica se realizaron en un reactor semi batch cilíndrico de acero inoxidable, (...) acoplado con otros elementos incluyendo un generador de ozono, un difusor sinterizado para distribuir la corriente de aire de ozono en la solución, un cilindro de oxígeno puro (99,9%), un sistema de trampa de gas de ozono residual y un rotámetro de gas (Tratamiento de Ozonización Catalítica, Párr. 4). No menciona que el generador de ozono tenga dos tubos de descarga dieléctrica, ni que tenga un mecanismo de salida del tipo manguera en su parte transversal.	No lo menciona.
b) Un reactor cuantificador que contiene una solución de KI al 2% p/v.	El ozono fue regulado a una tasa de flujo másico constante de 33 mg/(L.min) a través de los experimentos medidos por el método de absorción estándar de yoduro de potasio (KI), y finalmente destruido en la corriente de gas residual del reactor en una solución concentrada de KI (Tratamiento de Ozonización Catalítica, Párr. 2). No menciona que el KI sea al 2% p/v.	Método A – Prueba de química húmeda: El método de química húmeda con yoduro de potasio (KI) se basa en el principio de que el ion yoduro es oxidado por el ozono para formar yodo a medida que el gas de ozono es burbujeado a través de una solución de KI. Cuando cesa el burbujeo, se ajusta el pH de la solución de KI con ácido sulfúrico a pH 3, o menos, para completar las reacciones (Pág. 211, Párr. 4). Procedimiento de prueba de ozono de química húmeda: Se presenta un procedimiento definitivo para realizar la prueba de química húmeda para permitir obtener resultados razonablemente consistentes con una estequiometría

		aproximada de 1:1. Reactivos: Yoduro de potasio (2%): disuelva 20 g de KI en un litro de agua destilada (Pág. 212, Párr. 5 y Pág. 213, literal 2.1.1).
--	--	--

El documento D1 se considera el estado de la técnica más cercano a la invención definida en la reivindicación 6 porque divulga una nueva estrategia en el método de remoción por ozonización catalítica para la degradación de fenol de aguas residuales industriales. Se sintetizó un nano compuesto de carbono magnético, caracterizado y usado en el proceso de ozonización catalítica (COP) (Resumen).

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 6 y el sistema de D1 consiste en que este último no divulga que el reactor generador de ozono de a) tenga dos tubos de descarga dieléctrica ni que que tenga un mecanismo de salida del tipo manguera en su parte transversal, ni que en b) el KI sea al 2% p/v.

El efecto que se logra al usar KI al 2% en p/v en b) es cuantificar el rendimiento del proceso, midiendo la concentración del ozono que no reacciona. En a), un mecanismo del tipo manguera ubicado en la parte transversal del generador de ozono no tiene un efecto técnico inesperado, así como tampoco lo tiene el que el generador de ozono tenga dos tubos dieléctricos.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: “¿Cómo modificar el sistema conocido en D1 para cuantificar el rendimiento del proceso, midiendo la concentración del ozono que no reacciona?”.

Sin embargo, el documento D2 divulga una guía para medir la concentración de ozono en fase gaseosa (Resumen), por medio de un procedimiento de prueba de ozono de química húmeda con yoduro de potasio (KI) que se basa en el principio de que el ion yoduro es oxidado por el ozono para formar yodo a medida que el gas de ozono es burbujeado a través de una solución de KI. Cuando cesa el burbujeo, se ajusta el pH de la solución de KI con ácido sulfúrico a pH 3, o menos, para completar las reacciones (Pág. 211, Párr. 4). Dicho procedimiento permite obtener resultados razonablemente consistentes con una estequiometría aproximada de 1:1 usando, como reactivo, yoduro de potasio (2%), preparado al disolver 20 g de KI en un litro de agua destilada (Pág. 212, Párr. 5 y Pág. 213, literal 2.1.1).

Por otra parte, el uso de un mecanismo del tipo manguera ubicado en la parte transversal de generador de ozono, la cual no es divulgada por ninguno de los documentos en referencia, no aporta un efecto técnico inesperado dado que una persona normalmente versada en la materia conoce que las mangueras son tubos huecos flexibles diseñados para transportar fluidos de un lugar a otro y, en química, se usan para transportar productos químicos o gaseosos (Manguera⁶)

Así mismo, que el generador de ozono tenga dos tubos dieléctricos, lo cual no es divulgado por ninguno de los documentos en referencia, no aporta un efecto técnico inesperado dado que una persona normalmente versada en la materia conoce que la producción de ozono a nivel comercial más usada es a través de la descarga de corona, que se realiza en una celda cuyo diseño de tubos concéntricos es el más común. Este diseño tiene varias configuraciones para el diseño de los tubos. En esencia, el dieléctrico es un tubo de vidrio y el electrodo de alto voltaje es un conductor insertado dentro del tubo o una película metálica que recubre la superficie interna del tubo. El diseño puede ser de dos pasos o de paso de flujo (Principles of Ozone Generation, Pág. 4 a 9⁷).

6 <https://es.wikipedia.org/wiki/Manguera>

7 Principles of ozone generation. <http://watertecengineering.com/TZ000002%20Principles%20of%20Ozone%20Generation.pdf>

En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia teniendo como documentos de partida D1 y D2 junto con su conocimiento técnico, estaría en capacidad de, en a), usar un generador de ozono con dos tubos dieléctricos y un mecanismo de salida del tipo manguera en su parte transversal y, en b), usar KI al 2% p/v, tal como los divulgados en el documento D2, en el procedimiento divulgado en el documento D1 para llegar así al objeto de la reivindicación 6 de la solicitud. Por lo cual se considera obvia.

6. Conclusión

Los requisitos de Patentabilidad de la presente solicitud están afectados así:

Ítem	Documento	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	Art 1	1, 5, 6	Nivel inventivo
D2	Art 2	1, 6	Nivel inventivo

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta (60) días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Si como respuesta a este requerimiento el solicitante llegara a modificar: i) el capítulo reivindicatorio, ii) la descripción de la invención a proteger, iii) o presente un nuevo capítulo reivindicatorio, y desee que se realice un nuevo examen de patentabilidad a esta modificación, no deberá pagar la tasa de modificación voluntaria pero sí la correspondiente a la tasa de examen de patentabilidad. En todo caso, el número de requerimientos por no patentabilidad estará supeditado a que el término del estudio de patentabilidad no sea superior a 18 meses, contados desde la publicación de la solicitud de patente de invención. Adicionalmente, se le recuerda al solicitante que si como respuesta a este requerimiento llegara a modificar el capítulo reivindicatorio y éste contenga más de diez (10) reivindicaciones deberá pagar la tasa por reivindicación adicional.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No. 10 de 2001.



JOSÉ LUIS SALAZAR LÓPEZ
Director de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 2016-04-26

Elaboró: Monica Liliana Sarmiento Romero

Revisó: Alba Rocio Lemus Quiroga

Monica Sarmiento

Search history

Search 1: TAC=(heterogeneous catalytic ozonation) (Results 9)
Search 2: TAC=(magnetite) (Results 8771)
Search 3: TAC=(1 and 2) (Results 1)
Search 4: TAC=(ozone generator) (Results 12421)
Search 5: TAC=(catalytic ozonation) (Results 135)
Search 6: TAC=(2 and 5) (Results 1)
Search 7: TAC=(dielectric tube*) (Results 1274)
Search 8: TAC=(4 and 7) (Results 74)
Search 9: TAC=(ozonation) (Results 1400)
Search 10: TAC=(2 and 9) (Results 1)
Search 11: TAC=(fe3o4) (Results 5773)
Search 12: TAC=(5 and 11) (Results 1)
Search 13: TAC=(iron oxide) (Results 39679)
Search 14: FT=(5 and 13) (Results 2)

Title: Method for preparing active carbon supported ferriferrous oxide catalyst and wastewater treatment system thereof

Abstract: Source: CN101406838A The invention discloses a method for preparing an activated carbon supported **iron oxide** catalyst, as well as a wastewater treatment system thereof, which relates to a wastewater treatment technique, in particular to a method for treating refractory toxic organic pollutants in wastewater. The activated carbon supported **iron oxide** catalyst is a catalyst which is low in price and can be reclaimed. The catalyst can be combined with other techniques so as to be applied to wastewater treatment under mild conditions, wherein the catalyst is combined with ozone so as to form a **catalytic ozonation** technique and is combined with hydrogen peroxide so as to form a heterogeneous phase Fenton technique; the heterogeneous phase Fenton technique is combined with ultrasound so as to form an ultrasonic synergistic heterogeneous phase Fenton technique; the techniques have good effect of removing refractory wastewater; and a solid phase catalyst is easy to separate, can not introduce new impurities, and allow effluent to be easy to reach the standard. The method has the advantages of simple technological process, low cost and good prospects in actual application.

Classifications:

International (IPC 8-9): B01J23/745 C02F1/72 (Advanced/Invention);
B01J23/745 C02F1/72 (Core/Invention)

Family:

Publication number	Publication date	Application number	Application date
CN101406838 A	20090415	CN200810197750	20081120
CN101406838 B	20110608	CN200810197750	20081120

Priority:

CN200810197750 20081120

Probable Assignee: UNIV WUHAN

Assignee(s): (std): UNIV WUHAN ; WUHAN UNIV

Assignee(s): WUHAN UNIVERSITY

Inventor(s): (std): HONG GAO ; HUI ZHANG ; DAOBIN ZHANG

Inventor(s): GAO HONG ; ZHANG DAOBIN ; ZHANG HUI

Title: Method for mineralization of organic pollutants in water by catalytic ozonization

Abstract: Source: US6403031B A process of catalytic ozonization with molecular ozone or with a gas containing ozone, for the purification of polluted waters, comprising the step of activating the ozone with a catalyst consisting at least of cobalt atoms, in order to achieve the advanced oxidation of the organic pollutants contained in the waters by converting the Total Organic Carbon of the waters into carbon dioxide.

Classifications:
International (IPC 8-9): B01J23/42 B01J23/75 C02F1/72 C02F1/78 (Advanced/Invention)
International (IPC 1-7): A61L2/00 A61L9/00 B01J103/12 B01J103/40 B01J103/46 B01J103/48 B01J103/50 B01J103/54 B01J23/42 B01J23/75 B01J27/13 B01J31/12 B01J32/00 B01J35/10 C02F1/78
CPC: B01J23/75 C02F1/722 C02F1/725 C02F1/78
European: B01J23/75 C02F1/72K C02F1/78 M02F1/72C M02F1/78
US: 210/760 210/763 422/177 422/180 422/186.06 422/24 422/28

Family:

Publication number	Publication date	Application number	Application date
AT258148 E	20040215	AT19990923671T	19990604
AT548333 E	20120315	AT19990291665T	19990604
AU199940453 A1	20000105	AU19990040453	19990604
AU199940453 A5	20000105	AU19990040453	19990604
AU749633 B2	20020627	AU19990040453	19990604
BRPI9911311 A	20010313	BR1999PI11311	19990604
CA2335726 AA	20001214	CA19992335726	19990604
CA2335726 C	20081216	CA19992335726	19990604
CN1204060 C	20050601	CN19998007379	19990604
CN1305439 A	20010725	CN19998007379	19990604
DE1094988 T1	20011011	DE19990923671T	19990604
DE1253115 T1	20030410	DE20020291665T	19990604
DE69914335 D1	20040226	DE19996014335	19990604
DE69914335 T2	20040701	DE19996014335T	19990604
DK1094988 T3	20040405	DK19990923671T	19990604
EP1094988 A1	20010502	EP19990923671	19990604
EP1094988 B1	20040121	EP19990923671	19990604
EP1253115 A2	20021030	EP20020291665	19990604
EP1253115 A3	20051109	EP20020291665	19990604
EP1253115 B1	20120307	EP20020291665	19990604
ES2156103 T1	20010616	ES19990923671T	19990604
ES2156103 T3	20040701	ES19990923671T	19990604
ES2181612 T1	20030301	ES20020291665T	19990604
ES2181612 T3	20120521	ES20020291665T	19990604
FR2780053 A1	19991224	FR19980007714	19980618
FR2780053 B1	20000811	FR19980007714	19980618
GR2001300024 T1	20010629	GR20010300024T	20010629
ID27204 A	20010308	ID20000002625	19990604
IN203414 B	20070511	IN2000MN00694	20001204
JP2002518162 T2	20020625	JP20000554661T	19990604
NO20006411 A	20010214	NO20000006411	20001215
NO20006411 A0	20001215	NO20000006411	20001215
NO323052 B1	20061227	NO20000006411	20001215
PL199224 B1	20080829	PL19990345002	19990604
PL345002 A1	20011119	PL19990345002	19990604
PT1094988 T	20040630	PT19990923671T	19990604
PT1253115 T	20120329	PT20020291665T	19990604
US6403031 BA	20020611	US20000719859	20001218
WO9965828 A1	19991223	WO1999FR01323	19990604

Priority:
FR19980007714 19980618 EP19990923671 19990604 WO1999FR01323 19990604

Probable Assignee: DEGREMONT

Assignee(s): (std): BAIG SYLVIE ; DARTIGUENAVE MICHELE ; DEGEMENT ; DEGREMONT ; ESCUDE SANDRINE ; LEGAY CECILE ; LUCCHESI YOLANDE ; MOLINIER JACQUES ; ONDEO DEGREMONT ; ONDEO DEGREMONT RUEIL MALMAISO

Assignee(s): ONDEO DEGREMONT RUEIL MALMAISON ; DEGREMONT ONDEO ; DEGREMONT RUEIL MALMAISON

Inventor(s): (std): C LEGAY ; CECILE LEGAY ; DARTIGUENAVE MICH LE ; DARTIGUENAVE MICHELE ; ESCUDE SANDRINE ; J MOLINIER ; JACQUES MOLINIER ; LEGAY C ; LEGAY CECILE ; LEGAY GILLES ; LUCCHESI YOLANDE ; MICHELE DARTIGUENAVE ; MOLINIER J ; MOLINIER JACQUES ; S BAIG ; SANDRINE ESCUDE ; SYLVIE BAIG ; YOLANDE LUCCHESI ; BAIG S ; BAIG SYLVIE

Inventor(s): BAIG SYLVIE LEGAY CECILE AND OTHERS ; MICHTHLE DARTIGUENAVE

Agent(s): DAVIES COLLISON CAVE; GOUDREAU GAGE DUBUC; PEAUCELLE CHANTAL

Designated states: AE AL AM AT AU AZ BA BB BE BF BG BJ BR BY CA CF CG CH CI CM CN CU CY CZ DE DK EE ES FI FR GA GB GD GE GH GM GN GR GW HR HU ID IE IL IN IS IT JP KE KG KP KR KZ LC LI LK LR LS LT LU LV MC MD MG MK ML MN MR MW MX NE NL NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL SN SZ TD TG TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZA ZW

Guideline for Measurement of Ozone Concentration in the Process Gas From an Ozone Generator

Kerwin Rakness¹, Gilbert Gordon², Bruno Langlais³, Willy Masschelein⁴,
Nobuo Matsumoto⁵, Yves Richard⁶, C. Michael Robson⁷, Isao Somiya⁸

1. Process Applications, Inc., 2627 Redwing Rd., #340, Fort Collins, CO 80526, USA
2. Miami University, Department of Chemistry, Oxford, OH 45056, USA
3. Trailgaz, 29-31 Bd de la Muette, F-95145 Garges-lès-Gonesse Cedex, FRANCE
4. Docteur des Sciences, Avenue des Tourterelles, 32 B-1150 Bruxelles, BELGIUM
5. Seicho Industry Co. Ltd., 4-31-3 Den-en Chofu, Ohta-ku, JP Tokyo 145, JAPAN
6. CIRSEE, 38 rue du Président Wilson, F-78230 Le Pecq, FRANCE
7. 2087 Kerns Court, Indianapolis, IN 46280, USA
8. Kyoto University, Yoshida hon-machi, Sakyo-ku, JP-Kyoto 606, JAPAN

Received for Review : January 1996
Accepted for Publication : 31 March 1996

Abstract

A joint meeting of members of the Quality Assurance Committees of the International Ozone Association Pan American Group (PAG), European-African Group (EAG), and Nippon Islands Group (NIG) was held in Oxford, Ohio on November 8 and 9, 1995. The purpose of the meeting was to establish a single, shared guideline for ozone concentration measurement in the gas phase and, in particular, from commercial ozone generators.

The ozone concentration reading of record may be determined by wet-chemistry only (Method A) or by a commercial UV meter verified by wet-chemistry (Method B). It should be noted that the methods are not necessarily listed in priority order; either may be used. For Method A, the ozone concentration reading of record shall be the average of at least three (3) wet-chemistry test results, and the standard deviation percentage (i.e., standard deviation ÷ average) for the measurements shall be less than ±2%. For Method B, the UV meter's displayed results shall be calibrated independently for sample cell temperature and pressure and also for gram molecular weight when the result is displayed as percent by mass (%wt). The UV meter shall be validated by wet-chemistry test results. A minimum of nine (9) UV meter versus wet-chemistry comparative tests shall be performed, and the relative percent difference for each comparative test shall be identified using the equation shown below. The UV meter shall be considered validated when the average percent difference of at least nine (9) comparative tests is within ±2%.

$$\% \text{ Difference} = \left\{ \frac{\text{UV Concentration}}{\text{Wet-Chemistry Concentration}} - 1 \right\} \times 100$$

Overview

Members of the International Ozone Association (IOA) Quality Assurance Committee of the Pan American Group (PAG) presented a draft guideline for ozone concentration in gas phase measurement at the IOA PAG Conference held in Pasadena, California in March 1992. Following the presentation, a workshop was conducted to obtain comments from the IOA membership in attendance. Responses to comments, received during the workshop and by mail after the conference, were published in the May/June 1993 issue of *Ozone News*, along with an update to the proposed ozone concentration measurement guideline. In that document a request was made for feedback from the IOA membership, at large, regarding the proposed guideline.

The predecessor organization of the Quality Assurance Committee of the IOA European-African Group (EAG) has published various "standards" for ozone gas and liquid phase measurement. These documents were used as reference materials for the PAG-developed document discussed above.

The IOA Nippon Islands Group (NIG) has published a document entitled "Measurements of Concentration of Ozone" that is written in Japanese. That document contains reference to both the PAG and EAG ozone concentration measurement papers.

Following the May/June 1993 *Ozone News* publication of the proposed IOA PAG guideline for ozone concentration measurement in a process gas, several supporting comments and some proposed alternatives for consideration were received by the PAG Quality Assurance Committee. Two primary considerations for change involved:

- 1) reducing the tolerance for possible error from the proposed level of $\pm 5\%$, and
- 2) including an alternative method for ozone concentration measurement for the case when an ultraviolet (UV) ozone concentration meter is either not available at the plant site or is not selected for use in testing.

Both of these major considerations have been addressed in this paper.

At the IOA Ozone World Congress in Lille, France in May 1995, members of the PAG and EAG Quality Assurance Committees discussed the benefit of a singular guideline for ozone concentration measurement for the entire IOA. Toward this end, a joint meeting of members of the PAG, EAG and NIG was held in Oxford, Ohio on November 8 and 9, 1995. The purpose of the meeting was to establish a single, shared guideline for ozone concentration measurement in the gas phase and, in particular, from commercial ozone generators. The guideline agreed upon at this meeting is presented in this paper in sufficient detail for technicians to implement in field situations.

Proposed Gas Phase Ozone Concentration Measurement Methods

The focus of the proposed guideline is an ozone concentration measurement method for the ultimate purpose of determining the ozone production rate of commercial ozone generators. In this regard, the measured ozone concentration is combined with the measured gas flow rate to calculate ozone production. It was decided that the reference temperature and pressure for gas flow expression would be "normal" temperature and pressure of 0°C and one atmosphere pressure (101.3 kPa or 760 mm Hg). Further, it was emphasized that the proper gas flow rate must be coupled with the identified ozone concentration reading of record; otherwise inaccurate ozone production rates would be calculated. A separate section of this document is devoted to discussion of how to match the identified ozone concentration reading of record with the proper gas flow rate to correctly determine the ozone production reading of record.

The ozone concentration reading of record may be determined in one of two ways. Ideally, the selected methodology would be established by consensus agreement prior to the ozone production test or would be pre-established by the project specifications. Either Method A or Method B, described below, may be selected as the method for determining the ozone concentration reading of record. It should be noted that the methods are not necessarily listed in priority order.

METHOD A--WET-CHEMISTRY ONLY TEST METHOD

The iodometric wet-chemistry method (otherwise known as the KI method) appears to have a standard deviation percentage of 2% when performed in a careful manner using a prescribed procedure. A specific procedure is presented in this section of the paper, including discussion of areas where special precautions are necessary, such as quality control checks of the normality of the titrant used to obtain mass of ozone reacted and quality control checks of the totalized volume of process gas that passes through the gas washing bottle(s). For the wet-chemistry only test method, the ozone concentration reading of record shall be the average of at least three (3) wet-chemistry test results. Further, the standard deviation percentage (i.e., standard deviation ÷ average) for the three measurements shall be less than 2%.

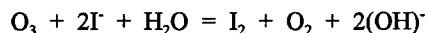
Background of Ozone Wet-Chemistry Testing

The potassium iodide (KI) wet-chemistry method is based on the principle that iodide ion is oxidized by ozone to form iodine as the ozone gas is bubbled through a solution of KI. When bubbling is stopped, the KI solution pH is adjusted with sulfuric acid to pH 2, or lower, in order to complete the reactions. The liberated iodine is titrated to a starch endpoint with standardized sodium thiosulfate. The mass of ozone reacted is determined based on a theoretical ozone/iodine stoichiometry of 1.0.

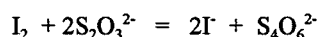
Unfortunately, the ozone/iodine stoichiometry is not always 1.0, but can range from 0.65 to 1.5 (Birdsall, et al., 1952; Boyd, et al., 1970; Byers and Saltzman, 1959; Flamm, 1977; Gordon, et al., 1989; Wood, 1987), depending on testing methodology. Factors that affect the stoichiometry include: KI solution pH, buffer composition, buffer concentration, iodide ion concentration; sampling techniques; reaction time; and ozone gas flow rate.

Because of these influences on the desired stoichiometry of 1.0, the wet-chemistry test procedure must be implemented very carefully, using the prescribed procedure presented in the next section of this paper.

The necessary one-to-one stoichiometry is as follows:



The iodine formed in the above reaction is titrated directly with thiosulfate ion:



The reaction of ozone with iodide ion produces two moles of hydroxide ion for each mole of iodine. Hydroxide ion pre-existent in the absorption solution and/or formation of hydroxide ion in the reagent solution creates an inherent problem with the iodometric determination of ozone, because the reaction of ozone with hydroxide ion constitutes the initiation step of the ozone decomposition process in aqueous solution. The KI method and the NBKI_o (IOA Standardisation Committee 001/87) methods are regarded as being better than other wet-chemistry methods because ozone decomposition and other side reactions are minimized, or at least are counterbalanced, in the subsequent acidification step so as to achieve the desired 1:1 stoichiometry during the sodium thiosulfate titration step. The NBKI_o method, which is very weakly buffered, and the unbuffered KI method produce statistically equivalent results (Wood, 1987), having a 1:1 stoichiometry; and they are included as acceptable methods in this paper.

With the KI method, the iodide solution rapidly becomes basic and ozone decomposition potentially becomes a factor in the determination. Likewise, in the NBKI_o modification, which is very weakly buffered, the local concentration of hydroxide ion might be expected to enhance the decomposition of ozone. Before the titration of iodine/thiosulfate, it is necessary to acidify the buffered solution to transform, back to iodine, any iodate ion that may have been formed.

The site-specific complications of the iodometric method most likely can be attributed to slight variations in the sampling parameters, assuming that the test equipment is properly calibrated and chemicals are properly prepared. For example, the flow rate of the gas sample bubbling through the KI or NBKI_o solution has been shown to have an effect on the determination (Gordon et al., 1989). Ideally, the iodometric determination of ozone is reproducible when carried out under very strictly controlled conditions.

The detection limit of the KI and NBKI_o methods is 0.1 mg/L. Specific chemical interferences include oxides of nitrogen, other oxidants capable of oxidizing iodide ion to iodine, and any inorganic impurities that might react with iodine itself. Generally, the interferences are minimal at the outlet of commercial ozone generators.

Ozone Wet-Chemistry Test Procedure

The wet-chemistry test results are inherently variable due to the complex chemical reactions that occur during the test and due to its sensitivity to analytical procedures. A definitive procedure for conducting the wet-chemistry test is presented here to enable the reader to obtain reasonably consistent results with an approximate 1:1 stoichiometry.

1. Equipment

- 1.1. One or two standard gas washing bottles, 500 mL capacity, WITHOUT a fritted diffuser. A fritted diffuser may destroy the ozone.
- 1.2. One totalizer-type wet-test gas meter equipped with integral manometer and thermometer capable of reading water temperature within $\pm 0.2^\circ\text{C}$. It should be noted that the accuracy of the wet-test meter is critically important to the overall accuracy of the wet-test result. Toward this end, **the wet-test meter volumetric accuracy shall be within $\pm 1\%$, as determined by an independent laboratory.**
- 1.3. Tubing and connections of glass, stainless steel, aluminum, or Teflon. A small amount of Tygon tubing may be used to facilitate connections to glassware.

2. Reagents

- 2.1. Use either unbuffered KI or slightly buffered KI (called NBKI_e). All other buffering formulations for KI are NOT acceptable.
 - 2.1.1. Unbuffered KI

Potassium iodide stock reagent (2%): Dissolve 20 g KI in one liter of freshly boiled and cooled distilled water. Store in a brown bottle and refrigerate.
 - 2.1.2. Slightly buffered KI (NBKI_e)

Potassium iodide stock reagent (2 %): Dissolve 20 g KI in one liter of freshly boiled and cooled distilled water. Add 7.3 g/L of disodium hydrogen phosphate ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and 3.5 g/L of monopotassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4). Store in a brown bottle and refrigerate.
- 2.2. Sulfuric acid (2 N): Add 56 mL concentrated sulfuric acid to 944 mL distilled water. Store in a reagent bottle.
- 2.3. Sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) stock solution (1 N): Dissolve 250 g of sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) granules into one liter of freshly boiled distilled water. Store in a brown bottle and refrigerate.
- 2.4. Prepare starch indicator solution by one of two methods listed below.
 - 2.4.1. Zinc chloride starch indicator: To 4 g soluble starch, add a little cold distilled water and grind to a thin paste. Disperse the paste into 100 mL of distilled water which contains 20 g of zinc chloride (ZnCl_2). Boil the solution until the volume has been reduced to 100 mL. Finally, dilute this solution to a total volume of 1 L and

add 2 g of ZnCl_2 . The indicator is stable for about one month when stored in the dark at room temperature.

- 2.4.2. Starch indicator: To 5 g soluble starch, add a little cold distilled water and grind to a thin paste. Pour into one liter of boiling distilled water, stir, and let settle overnight. Decant and refrigerate the clear supernate.
- 2.5. Sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) titrant (0.1 N): Add 100 mL of 1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ stock solution to 900 mL freshly boiled distilled water. Standardize this solution each day, as discussed in Steps 3.1.1. and 3.1.2. below. It should be noted that other normalities may be used, as described in Step 3.7. below.
- 2.6. Potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (0.1000 N): Dissolve 4.904 g anhydrous $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (primary standard quality) in distilled water and dilute in a volumetric flask to one liter. Store in a reagent bottle.
- 2.7. Potassium periodate (KIO_3).
- 2.8. Distilled water: Distilled water quality is critical to results. Conductivity shall be less than 10 micromhos/centimeter.

3. Methodology

- 3.1. Standardize the 0.1 N sodium thiosulfate titrant using either method 3.1.1. or 3.1.2., below. This activity can be completed prior to the test, and shall be completed each day of the test.
 - 3.1.1. To 150 mL distilled water in a 250 mL Erlenmeyer flask, add, with constant stirring, 1.0 mL concentrated H_2SO_4 , 20.0 mL of 0.1000 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and 2.0 g KI. Cover and let mixture stand 6 minutes in the dark. Titrate with the approximate 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrant until the yellow color is almost gone. Add 1.0 mL of starch indicator solution and continue titrating carefully until the blue color just disappears. The normality of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrant = $2.0 \div \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ mL consumed}$.
 - 3.1.2. To 50 mL of distilled water in a 250 mL Erlenmeyer flask, add, with constant stirring, 0.05 g of potassium periodate (KIO_3) and 0.5 g of KI, followed by an additional 50 mL of distilled water. After mixing, add 10 mL of certified 0.1 N acid. The iodine formed is titrated with the approximate 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrant until the yellow color is almost gone. Add 1.0 mL of starch indicator solution and continue titrating carefully until the blue color just disappears. The normality of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrant = $2.0 \div \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ mL consumed}$.

GAS PHASE OZONE MEASUREMENT GUIDELINE 215

- 3.2. Fill a 50 mL Class A burette with the $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrant that was standardized in Steps 3.1.1. and 3.1.2., above. Fill the burette just prior to adding ozone to the gas washing bottle (see Step 3.6.). Maintain fresh titrant in the burette (e.g., refresh daily).
- 3.3. Add 400 mL of 2% KI or NBKI₆ solution to each gas washing bottle. Two bottles are suggested.
- 3.4. Level the wet-test meter.
- 3.5. Assemble the wet-test equipment for ozone product-gas measurements, as shown in Figure 1 below.

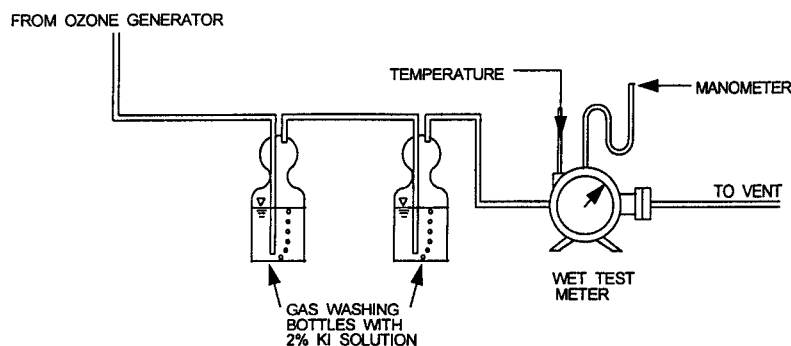


Figure 1. Ozone concentration wet-test set-up for ozone generator product-gas.

- 3.6. Bubble ozone through the KI solution and initiate recording the volume bubble through the KI by using either Step 3.6.1. or 3.6.2. below:
 - 3.6.1. Safely purge the tubing from the ozone piping source to the gas washing bottle with fresh ozone before connecting the tubing to the bottle (e.g., purge into an off-line gas washing bottle). Then, connect the tubing that has been purged with ozone to the gas washing bottles and immediately begin recording the wet-test meter volume.
 - 3.6.2. Allow the non-ozonated gas within the sample line to bubble through the test KI solution, in order to purge the sample line with sample ozone gas. Begin recording flow on the wet-test meter as soon as a yellow color is noticed at the point of entry in the gas washing bottle.
- 3.7. Bubble 2 to 4 liters of ozone gas through the bottles at a rate of about 1 to 2 L/min, and record the exact volume of the wet-test meter as the uncorrected volume on the data sheet. The recommended gas volume to be collected depends on ozone concentration, titration volume, and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ normality (see Figures 2 and 3 below). Better accuracy is obtained when the titration volume is at least 20 mL and the gas volume

is at least 2 L. Normality of the $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrant can be adjusted to achieve these conditions, as discussed in Step 2.5.

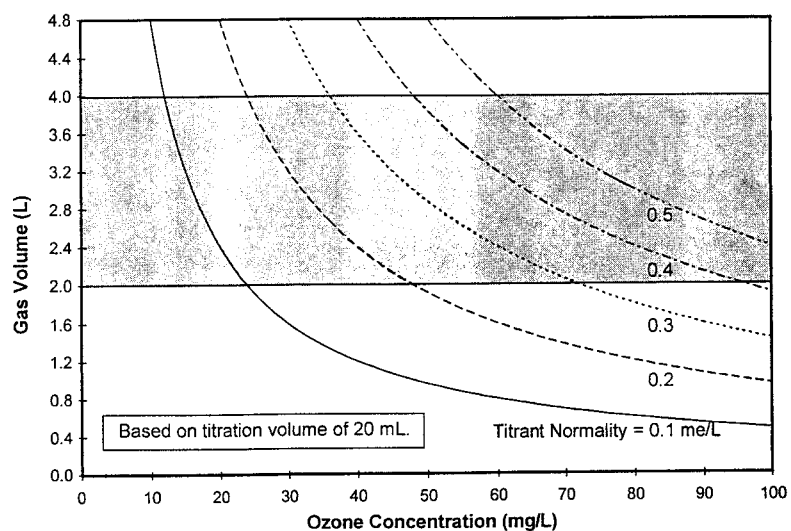


Figure 2. Relationship among wet-test parameters for a titration volume of 20 mL.

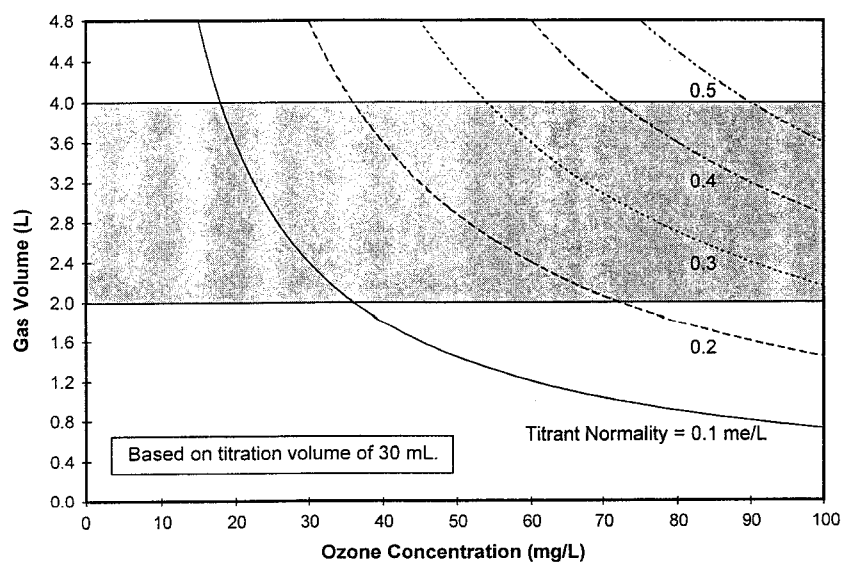


Figure 3. Relationship among wet-test parameters for a titration volume of 30 mL.

GAS PHASE OZONE MEASUREMENT GUIDELINE 217

- 3.8. After bubbling has stopped, quickly add about 10 mL of 2N H₂SO₄ to each gas washing bottle to lower the pH of the solution below pH = 2.
 - 3.9. Transfer the liquid from each gas washing bottle to a 1- or 2-liter Erlenmeyer flask (use 2-liter for two gas washing bottles). Thoroughly rinse the gas washing bottles three times with distilled water, retaining all rinse water in the Erlenmeyer flask. When transferring contents, minimize splashing and aeration.
 - 3.10. Read the initial volume of Na₂S₂O₃ titrant in burette. **NOTE: The titrant should have been standardized recently, as described in Steps 3.1.1. and 3.1.2.** Titrate with Na₂S₂O₃ until the solution becomes a pale yellow color.
 - 3.11. Add about 5 mL of starch solution to the flask. A bluish color will form. Carefully continue the titration, drop by drop, until the blue color just disappears and the solution is clear.
 - 3.12. Record the final burette reading and determine the total volume of titrant used. Record the volume of titrant used and the exact normality of the titrant from Steps 3.1.1. or 3.1.2. above.
 - 3.13. Complete the calculations described in Step 4. below.
4. **Determination of ozone concentration from wet-chemistry test procedure discussed in Steps 3.1. through 3.12.**
- 4.1. Find temperature/pressure corrected gas volume using Equation [1].

$$V_{NTP} = V_a \times \frac{(P_a - P_v - P_m)}{P_{NTP}} \times \frac{T_{NTP}}{T_a} \quad [1]$$

Where:

- V_{NTP} = Gas volume in Liters (L_{NTP}) referenced to normal temperature and pressure conditions.
- V_a = Uncorrected gas volume, in Liters, as measured by wet-test meter.
- P_{NTP} = Normal, reference standard pressure (one atmosphere, which is 101.3 kPa or 760 mm Hg).
- T_{NTP} = Normal, reference standard temperature (273.15 Kelvin = 0°C).
- P_a = Barometric pressure in kPa or mm Hg.

P_v = Vapor pressure in kPa or mm Hg, based on wet-test meter temperature. (See Table 1, "Vapor Pressure Look-Up Table.")

P_m = Wet-test meter manometer pressure in kPa or mm Hg. (NOTE: May have to convert from inches of water, using 1.868 mm Hg per inch of water and 0.1333 kPa per mm Hg. Typically, the wet-test manometer pressure is zero when testing the ozone generator product gas.)

T_a = Wet-test meter temperature in Kelvin, or 273.15 K plus wet-test meter temperature in °C.

- 4.2. Find mass of ozone trapped in KI or NBKI_o, using Equation [2].

$$\text{Mass} = 24 \times V_t \times N_t$$

Where:

Mass = Mass of ozone trapped in KI or NBKI_o, in mg.

24 = Conversion factor = 24,000 me/L per 1,000 mL/L.

V_t = Volume of sodium thiosulfate titrate used, in mL.

N_t = Normality of sodium thiosulfate, in mg/me.

- 4.3. Find concentration of ozone in mg/L_{NTP} (Y_1) using Equation [3].

$$Y_1 = \frac{\text{Mass from Equation [2]}}{V_{NTP} \text{ from Equation [1]}} \quad [3]$$

- 4.4. End of wet-chemistry test procedure.

METHOD B – INSTRUMENT (UV) METHOD VERIFIED BY WET-CHEMISTRY

The Method B approach for determining the ozone concentration reading of record shall be implemented using the following guidelines outlined below. It should be noted that ozone concentration readings from properly operating and calibrated UV meters (independently calibrated) have been shown to have a standard deviation percentage within ±2% of wet-chemistry test results (Rakness, et al., 1996 -- see following paper in this issue of *OS&E*).

1. The UV meter's displayed results shall be calibrated independently. Specifically, the UV meter readings shall be corrected for sample cell temperature and pressure and for feed-gas gram molecular weight when the reading is displayed on a mass basis (i.e., %wt) and the meter's standard feed-gas gram molecular weight is different from the tested feed-gas gram molecular weight.

GAS PHASE OZONE MEASUREMENT GUIDELINE 219

2. The UV meter shall be validated by wet-chemistry test results (see Method A above for wet-chemistry test procedure).

- 2.1. A minimum of nine (9) UV meter versus wet-chemistry comparative tests shall be performed, and the relative percent difference for each comparative test shall be identified using Equation [4]:

$$\% \text{ Difference} = \left\{ \frac{\text{UV Concentration}}{\text{Wet-Chemistry Concentration}} - 1 \right\} \times 100 \quad [4]$$

- 2.2. The UV meter shall be considered validated when the average percent difference of at least nine (9) comparative tests is within $\pm 2\%$.
3. The UV meter shall be verified at least once during the overall ozone generator testing program. However, wet-chemistry verification may be repeated at any time, if conditions dictate. It should be noted that UV meter calibration adjustments due to changes in sample cell temperature, pressure, or feed-gas gram molecular weight are not considered as a necessary reason for a separate wet-chemistry validation. The UV meter calibration adjustments for sample cell temperature, pressure, or feed-gas gram molecular weight are necessary adjustments for proper meter operation.

Background of UV Meter Operation

The International Ozone Association (IOA) Standardisation Committee - Europe has published several methods for measuring ozone concentration in the gaseous phase. Various references and literature sources are shown in the References section of this paper. The most common instrumental method in use is the UV measurement technique.

Gaseous ozone absorbs UV light with a maximum absorption occurring at 253.7 nm. At this wavelength, the commonly accepted gas-phase absorption coefficient for ozone is $3,000 \pm 30 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, at 273 K and 101.3 kPa (AWWARF, 1991; Duguet, et al., 1986; Maurersberger, et al., 1986; Molina and Molina, 1986; Zurer, 1987).

Instruments for measuring the concentration of gas-phase ozone determine the light intensity without ozone and when ozone is present. The normal output is the difference between these two time-averaged readings, which is proportional to the actual number of ozone molecules present in the gas-phase (i.e., volume, temperature, and pressure sensitive measurement).

UV monitors normally are designed such that the displayed reading equals the concentration of ozone. If the temperature and pressure in the sample cell are known, the reading is directly proportional to the actual concentration of ozone in volumetric units (ppm, or grams per cubic meter), at an established reference temperature and pressure. By using the molar absorptivity value of $3,000 \pm 30 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for gaseous ozone and under ideal, precision laboratory controlled situations, the ultraviolet measurement becomes an absolute measurement accurate to ± 1 percent. In practical instrument applications, the accuracy has been shown to be within $\pm 2\%$ (Rakness and Henry, 1995).

There is minimal interference from other species that may be found in the output of ozone generators, such as nitrogen oxides, hydrogen peroxide, or nitric acid.

Commercially available gas phase UV ozone concentration monitors generally provide credible ozone concentration readings when suitably constructed and correctly installed. Meters may display ozone concentration readings on a volumetric basis (e.g., g/m³, mg/L, or parts per million by volume) or mass basis (e.g., %wt). When displayed on a mass basis, the UV meter also must be calibrated for gas density.

The ozone concentration for a UV meter is determined by means of the Beer-Lambert Law, as shown in Equation [5], Equation [6], and Equation [7].

$$I = I_o e^{-\epsilon l C} \quad [5]$$

Where:

I_o = the light intensity in the absence of ozone, and

I = the light intensity in the presence of ozone.

$$OD = \log \left(\frac{I_o}{I} \right) = \epsilon l C \quad [6]$$

Where:

OD is defined as the measured optical density.

$$C = \frac{OD}{\epsilon l} \quad [7]$$

Where:

ϵ = $3,000 \pm 30 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ and

l = the path length in cm

C = ozone concentration in moles per liter

In order to obtain the concentration (C_{NTP}) from Equation [7], the temperature (T) and pressure (P) in the absorption cell are required, as shown in Equation [8].

$$C = \frac{OD}{\epsilon l} \times \frac{P_{NTP}}{P} \times \frac{T}{T_{NTP}} \quad [8]$$

GAS PHASE OZONE MEASUREMENT GUIDELINE 221

The normal conditions are $T_{NTP} = 273.15$ Kelvin (K), $P_{NTP} = 1.013 \times 10^5$ Pascals (Pa) corresponding to 0°C and 760 mm Hg. Equation [8] gives the ozone concentration in moles per liter (at NTP). In order to obtain the concentration in g/m³ or mg/L (i.e., 1 g/m³ = 1 mg/L), the concentration value as mole per liter must be multiplied by the factor 48,000 mg/mole.

The gas density adjustments are determined based on site-specific temperature and pressure, and when the displayed reading is on a mass basis, also for carrier gas gram molecular weight (GMW) when the meter's standard GMW is different from the tested carrier gas GMW. It is important to note that Method B requires that the UV meter **NOT** be calibrated using wet-chemistry test results. The UV meter shall be independently calibrated to account for changes in sample cell temperature, pressure, and carrier gas GMW. In the field, the integrity of the UV meter's installation shall be confirmed by wet-chemistry measurements.

Operating Principles of Commercial UV Meters

The operating principle of all commercial UV ozone monitors is similar; specific equipment features for individual units may be slightly different. The common attribute is the determination of the amount of UV light absorbed by the ozone in the gas as it passes through a fixed path-length sample cell. Specifically, it is the determination of the difference between the UV light absorption of the carrier gas without ozone *versus* the UV light absorption of the sample gas containing ozone. The difference is proportional to the number of ozone molecules (i.e., ozone volume) within the sample cell's path length. The instrument's electronics utilize the "difference" to calculate the ozone concentration.

Low concentration monitors (ozone destruction unit exhaust and ambient monitors) have a relatively long path length to increase the amount of UV absorbance for the lesser ozone concentrations. High concentration meters (ozone generator product gas or ozone contactor off-gas) have much shorter path lengths. UV monitors may display results as percent by volume (%vol), ppm by volume (ppm_v), percent by mass (%wt), ppm by mass (ppm_w), or mass/volume (i.e., g/m³ or mg/L). Typically, high concentration monitors display results as %wt, or g/m³.

The sample cell path length for a given ozone monitor is fixed. As the temperature and pressure within the sample cell changes, the number of total molecules passing through the sample cell changes. The correct ozone concentration will be displayed only when the direct ozone concentration reading from the sample cell is corrected to standard temperature and pressure conditions used by the monitor manufacturer. If not adjusted, a change in temperature or pressure will cause an incorrect ozone concentration to be displayed.

Some UV ozone monitors contain temperature and pressure instrumentation within the unit itself and display corrected readings automatically. Other UV monitors require independent temperature and pressure measurements, and require the operator to calculate meter correction factors and make adjustments, as necessary.

Monitors which display the ozone concentration on a mass basis (e.g., %wt) may require a third adjustment for carrier gas density. Typically, these monitors are set up for either air or oxygen as the carrier gas. If an "oxygen-based" meter is used when air is the

feed-gas, or *vice-versa*, then an adjustment is necessary for carrier-gas GMW. Or, if an oxygen recycle or oxygen enriched, air-fed ozone system is utilized, an adjustment is necessary to account for the actual GMW of the carrier-gas.

Other considerations for accurate ozone concentration readings include addressing time-dependent variations in UV bulb intensity and sample-cell sight-glass cleanliness. Various approaches are used to address these issues successfully. The overall goal is to obtain continuous, reliable, and accurate ozone concentration readings for several weeks or months without operator involvement to replace the UV bulb, clean the sample cell, or perform a wet-chemistry verification test.

UV Meter Temperature, Pressure, and Gas Composition Adjustments

Ozone monitors that display readings on a volume or mass/volume basis will specify a reference temperature and pressure. Monitors that display readings on a mass basis also will state the reference feed-gas, such as air or oxygen (i.e., GMW of 29 or 32, respectively). Meter reading adjustments are made automatically or manually according to Equation 9.

$$\text{Adjustment Ratio} = \frac{P_s}{P_a} \times \frac{T_s}{T_a} \times \frac{GMW_s}{GMW_a} \quad [9]$$

Where:

- P_s = Meter's reference, absolute pressure.
- P_a = Actual sample cell, absolute pressure.
- T_s = Meter's reference temperature in Kelvin.
- T_a = Actual sample cell temperature in Kelvin.
- GMW_s = Meter's reference gas GMW.
- GMW_a = Actual feed-gas GMW.

Validating the UV Meter With Wet-Chemistry Tests

Ozone concentration may be determined by using the iodometric wet-chemistry method as a means of confirming the trustworthiness of the installed UV ozone monitors. *It is important to note, however, that the UV monitor reading be established independently of the wet-chemistry result. Monitor temperature, pressure, and gas composition adjustments shall be determined using the procedure discussed in the preceding section.* The wet-chemistry test result should be utilized only as an independent comparison of UV monitor results. If the comparative ozone concentration exceeds $\pm 2\%$, then this provides a clue that something is wrong with the UV monitor installation or with the wet-chemistry test procedure. Both the UV meter and wet-chemistry test procedures then should be

GAS PHASE OZONE MEASUREMENT GUIDELINE 223

re-evaluated to ensure that they are being performed correctly. The meter may be repaired or replaced if it is not functioning properly.

The procedure for completing a UV meter *versus* wet-chemistry test comparison is as follows:

1. Arrange the ozone generator product-gas sample flow to the UV meter and gas washing bottles, as described below, so that truly comparative ozone concentration readings are obtained.
 - 1.1. Provide a sample tap to the gas washing bottle from the same sample line to the UV meter. If the UV meter reading is not affected when ozone is bubbled through the KI solution, simultaneously read the UV meter reading, or readings, while bubbling ozone. The UV meter reading is not affected when sufficient pressure exists to force the gas flow to both the gas washing bottles and the UV meter without affecting flow to the UV meter.
 - 1.2. If the UV meter reading is affected when ozone is bubbled through the KI solution, read the UV meter for a short period of time before and after bubbling ozone. However, it is important to confirm that the ozone generator production rate and associated ozone concentration do not change when switching from one test method to the other.
2. Establish that the UV meter is displaying an ozone concentration that properly takes into account the sample cell temperature and pressure and also feed-gas composition when the reading is displayed on a mass basis (i.e., %wt). Make calibration adjustments to the UV meter for sample cell temperature and pressure and feed-gas composition, as necessary.
3. Independently perform the wet-chemistry test. If the UV meter reading changes during the course of bubbling ozone into the gas washing bottle, collect several UV meter readings and average the results.
4. Determine the percent difference between the UV meter ozone concentration (average of several UV meter readings, if applicable) and wet-chemistry ozone concentration using the equation that follows below. Be sure that the ozone concentrations are properly determined, as discussed below.

$$\% \text{ Difference} = \left\{ \frac{\text{UV Concentration}}{\text{Wet-Chemistry Concentration}} - 1 \right\} \times 100$$

- 4.1. If the UV meter reading is displayed in mg/L, ensure that its reference temperature and pressure are the same as those used for determining the wet-chemistry ozone concentration (e.g., mg/L_{NTP}).
- 4.2. If the UV meter reading is displayed in %wt, convert the wet-chemistry reading in mg/L to mass basis, using Equation [10]. It should be noted that in Equation [10], the term $0.5 Y_1 V_m / 48$ effectively accounts for the

fact that three oxygen molecules form two ozone molecules within the ozone generator and that the weight percent calculation must involve the determination of ozone generator product-gas density. It is incorrect to use feed-gas density in the denominator of Equation [10].

$$Y_1' = \frac{100 Y_1}{W_{fg} \left(1000 + \frac{0.5 Y_1 V_m}{48} \right)} \quad [10]$$

Where:

- Y_1' = Ozone concentration, percent by weight
 Y_1 = Ozone concentration, mg/L_{NTP}
 100 = Conversion of mass ratio to percent expression
 V_m = Molar volume (22.4 L_{NTP}/mol)
 48 = Gram molecular weight of ozone, g/mol
 W_{fg} = Density of feed gas, g/L_{NTP}, as shown in Equation [11]

$$W_{fg} = \frac{(V_{O_2} x GMW_{O_2}) + (V_{N_2} x GMW_{N_2}) + (V_{Ar} x GMW_{Ar})}{V_m} \quad [11]$$

- V_{O_2} = Oxygen concentration in feed-gas (~20.94% vol for air)
 V_{N_2} = Nitrogen concentration in feed-gas (~78.12% vol for air)
 V_{Ar} = Argon concentration in feed-gas (~0.94% vol for air)
 GMW_{O_2} = Gram molecular weight of oxygen, at 32.00 g/mol
 GMW_{N_2} = Gram molecular weight of nitrogen, at 28.01 g/mol
 GMW_{Ar} = Gram molecular weight of argon, at 39.95 g/mol

NOTE: Other gases present in air or in the feed-gas may be included if desired, but typically would result in a minor adjustment, at most.

OZONE PRODUCTION CALCULATION CONSIDERATIONS

Ozone concentration is multiplied by gas flow to obtain ozone production rate. It is very important to use the correct gas flow with the ozone concentration reading of record, or an incorrect ozone production rate will be obtained.

When the ozone concentration reading of record is expressed on a volumetric basis as g/m³ or mg/L, the ozone generator product-gas flow rate (L or m³) must be used as the gas flow rate reading of record. The ozone generator feed-gas flow shall not be used; otherwise an incorrect ozone production rate would be determined. The ozone generator product-gas volumetric flow rate shall incorporate the proper adjustments for temperature, pressure, and gas composition, considering the fact that ozone is contained in the product-gas flow.

When the ozone concentration reading of record is expressed on a mass basis as %wt, the conversion from g/m³ or mg/L to %wt shall be performed using Equation [10]. Then, the mass flow rate of the ozone generator feed-gas may be determined and multiplied by the %wt ozone concentration to obtain the ozone generator product-gas ozone mass flow rate. In general, this method of determining ozone production rate is less complicated, because the gas composition of the generator feed-gas composition generally does not change, whereas the ozone generator product-gas composition would change constantly as ozone concentration changes.

TABLE I. LOOK-UP TABLE FOR VAPOR PRESSURE

Temp C	V.P. mm Hg	Temp C	V.P. mm Hg	Temp C	V.P. mm Hg	Temp C	V.P. mm Hg	Temp C	V.P. mm Hg
10.0	9.21	15.0	12.79	20.2	17.75	25.4	24.33	30.6	32.93
10.2	9.33	15.2	12.95	20.4	17.97	25.6	24.62	30.8	33.31
10.4	9.46	15.4	13.12	20.6	18.20	25.8	24.91	31.0	33.69
10.6	9.58	15.6	13.29	20.8	18.42	26.0	25.21	31.2	34.08
10.8	9.72	15.8	13.46	21.0	18.65	26.2	25.51	31.4	34.47
11.0	9.84	16.0	13.63	21.2	18.88	26.4	25.81	31.6	34.86
11.2	9.98	16.2	13.81	21.4	19.11	26.6	26.12	31.8	35.26
11.4	10.11	16.4	13.99	21.6	19.35	26.8	26.43	32.0	35.66
11.6	10.24	16.6	14.17	21.8	19.59	27.0	26.74	32.2	36.07
11.8	10.38	16.8	14.35	22.0	19.83	27.2	27.05	32.4	36.48
12.0	10.52	17.0	14.53	22.2	20.07	27.4	27.37	32.6	36.89
12.2	10.66	17.2	14.71	22.4	20.32	27.6	27.70	32.8	37.31
12.4	10.80	17.4	14.90	22.6	20.56	27.8	28.02	33.0	37.73
12.6	10.94	17.6	15.09	22.8	20.81	28.0	28.35	33.2	38.15
12.8	11.08	17.8	15.28	23.0	21.07	28.2	28.68	33.4	38.58
13.0	11.23	18.0	15.48	23.2	31.32	28.4	29.01	33.6	39.02
13.2	11.38	18.2	15.67	23.4	21.58	28.6	29.35	33.8	39.46
13.4	11.53	18.4	15.87	23.6	21.84	28.8	29.70	34.0	39.90
13.6	11.68	18.6	16.07	23.8	22.11	29.0	30.04	34.2	40.34
13.8	11.83	18.8	16.27	24.0	22.38	29.2	30.39	34.4	40.80
14.0	11.99	19.0	16.48	24.2	22.65	29.4	30.74	34.6	41.25
14.2	12.14	19.2	16.68	24.4	22.92	29.6	31.10	34.8	41.71
14.4	12.30	19.4	16.89	24.6	23.20	29.8	31.46		
14.6	12.46	19.6	17.10	24.8	23.48	30.0	31.82		
14.8	12.62	19.8	17.32	25.0	23.76	30.2	32.19		
15.0	12.79	20.0	17.53	25.2	24.04	30.4	32.56		

To convert from mmHg to kPa, multiply by 0.1333 kPa/mmHg.

References and Literature Citations

1. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION RESEARCH FOUNDATION AND COMPAGNIE GÉNÉRALE DES EAUX, *Ozone in Drinking Water Treatment: Application and Engineering*, Langlais, B.; Reckhow, A.; Brink, D.R., Editors (Chelsea, MI: CRC Press/Lewis Publishing, 1991), 569 pp.
2. BIRDSALL, C.M.; JENKINS, A.C.; SPADINGER, E., "Iodometric Determination of Ozone", *Anal. Chem.* 24:662-664 (1952).
3. BOYD, A.W.; WILLIS, C.; CYR, R., "New Determination of Stoichiometry of the Iodometric Method for Ozone Analysis at pH 7", *Anal. Chem.* 42:670-672 (1970).
4. BYERS, D.H.; SALTZMAN, B.E., "Determination of Ozone in Air by Neutral and Alkaline Iodine Procedures", in *Ozone Chemistry and Technology. Advances in Chemistry Series 21*, (Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1959), pp. 93-101.
5. DUGUET, J.P.; BRODARD, E.; ROUSTAN, M.; MALLEVIALLE, J., "The Development of an Automated Procedure and the Applicability of This Procedure for Monitoring the Effectiveness of Ozone", *Ozone Sci. Eng.* 8:321-338 (1986).
6. FLAMM, D.L., "Analysis of Ozone at Low Concentrations With Boric Acid Buffered KI", *Environ. Sci. Technol.* 11:978-983 (1977).
7. GORDON, G.; COOPER, W.J.; PACEY, G.E., "A Critical Review of the Analytical Methods Currently Used for the Measurement of Free, Combined, and Oxy-Chlorine Species" in *Proc. Water Quality Technology Conference Entitled Issues and Answers for Today's Water Quality Professional*, (Denver, CO: Am. Water Works Assoc., 1987), pp. 1005-1042.
8. GORDON, G.; COOPER, W.J.; RICE, R.G.; PACEY, G.E., *Disinfectant Residual Measurement Methods, Second Edition* (Denver, CO: Am. Water Works Assoc., Research Foundation, 1992), 889 pp. (ISBN 0-89867-617-7).
9. GORDON, G.; COOPER, W.J.; RICE, R.G.; PACEY, G.E., *Disinfectant Residual Measurement Methods*, (Denver, CO: Am. Water Works Assoc. Research Foundation, 1987), (AWWARF ISBN 0-89867408-5) 815 pp.
10. GORDON, G.; COOPER, W.J.; RICE, R.G.; PACEY, G.E., "Methods of Measuring Disinfectant Residuals", *J. Am. Water Works Assoc.* 80(9):94-108 (1988).
11. GORDON, G.; RAKNESS, K.; VORNEHM, D.; WOOD, D., "Limitations of the Iodometric Determination of Ozone" *J. Am. Water Works Assoc.* 81(6):72-76 (1989).
12. INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION, STANDARDISATION COMMITTEE, "Calibration Method for Residual Ozone by the Oxidation of Nitrite", 003/89 (F) (Paris, France: Intl. Ozone Assoc., European-African Group, 1989).
13. INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION, STANDARDISATION COMMITTEE, "Colorimetric Method for the Determination of Residual Ozone in Water (ACVK Method)", 005/89 (F) (Paris, France: Intl. Ozone Assoc., European-African Group, 1989).
14. INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION, STANDARDISATION COMMITTEE, "Colorimetric Method for the Determination of Residual Ozone in Water (Indigo-Trisulphonate Method)", 004/89 (F) (Paris, France: Intl. Ozone Assoc., European African Group, 1989).
15. INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION, STANDARDISATION COMMITTEE, "Colorimetric Method for the Determination of Traces of Ozone in Water (Indigo-Trisulphonate Method)", 006/89 (F) (Paris, France: Intl. Ozone Assoc., European-African Group, 1989).

16. INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION, STANDARDISATION COMMITTEE-EUROPE, "Iodometric Method for the Determination of Ozone in a Process Gas", 001/87 (F) (Paris, France: Intl. Ozone Assoc., European-African Group, 1987).
17. INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION, STANDARDISATION COMMITTEE-EUROPE, "Ozone Concentration Measurement in a Process Gas by UV Absorption", 002/87 (Paris, France: Intl. Ozone Assoc., European-African Group, 1987).
18. INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION, STANDARDISATION COMMITTEE-EUROPE, "Electrochemical Method for Continuous Measurement of Residual Ozone in Water", 007/89 (F) (Paris, France: Intl. Ozone Assoc., European-African Group, 1989).
19. INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION, STANDARDISATION COMMITTEE-EUROPE, "Photometric Measurement of Low Ozone Concentrations in the Gas Phase", 008/89 (F) (Paris, France: Intl. Ozone Assoc., European-African Group, 1989).
20. KOPCZYNSKI, S.L.; BUFALINI, J.J., "Some Observations on the Stoichiometry of Iodometric Analyses of Ozone at pH 7.0", *Anal. Chem.* 43:1126-1127 (1971).
21. MAUERSBERGER, K.; BARNES, J.; HANSON, D.; MORTON, J., "Measurements of the Ozone Absorption Cross-Section at the 253.7 nm Mercury Line", *Geophys. Res. Lett.*, 11:671-673 (1986).
22. MOLINA, L.T.; MOLINA, M.J., "Absolute Absorption Cross Section of Ozone in the 185 to 350 nm Wavelength Range", *J. Geophys. Res.* 21:501-514 (1986).
23. RAKNESS, K.L.; DEMERS, L.D.; BLANK, B.D.; HENRY, D.J., "Gas Phase Ozone Concentration Comparisons From a Commercial UV Meter and KI Wet-Chemistry Tests", *Ozone: Science & Engineering* 18(3):231-249 (1996).
24. *STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 15th EDITION*, Greenberg, A.E.; Connors, J.J.; Jenkins, D.; Franson, M.A.H., Editors (Washington, DC: American Public Health Assoc., 1980), 1134 pp.
25. *STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 16th EDITION*, Greenberg, A.E.; Trussell, R.R.; Clesceri, L.S.; Franson, M.A.H., Editors (Washington, DC: American Public Health Assoc., 1985), 1268 pp.
26. *STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 17th EDITION*, Clesceri, L.S.; Greenberg, A.E.; Trussell, R.R., Editors (Washington, DC: American Public Health Assoc., 1989) pp. 10-200
27. WOOD, D., III, "A Detailed Study of the Iodometric Determination of Gas Phase Ozone", Master Thesis, Miami University, Oxford, OH, 85 pp. (1987).
28. ZURER, P.S., "Complex Mission Set to Probe Origins of Antarctic Ozone Hole", *Chem. & Engr. News*, 7-13 (17 August 1987).

Key Words

Ozone; Analysis; Gas Phase Ozone Analysis; UV Meter; Wet Chemistry Analysis; Guidelines;

Résumé

Une réunion de délégués des différents comités assurance qualité de l'Association International pour l'Ozone (PAG, EAG, NIG) s'est tenue à Oxford (Ohio, USA) les 8 et 9 Novembre 1995. Le but de cette réunion était d'établir un document commun pour la mesure de la concentration en ozone dans un gaz et, en particulier, à la sortie d'un générateur d'ozone.

Cette concentration en ozone peut être déterminé soit en utilisant seulement la méthode chimique par voie aqueuse (Méthode A), soit en utilisant un appareil commercialisé de mesure UV (Méthode B), lui même vérifié par la méthode chimique. Il convient de noter que les méthodes ne sont pas listées dans un ordre prioritaire: elles peuvent être utilisées l'une ou l'autre.

Pour la Méthode A, la concentration en ozone retenue doit être la moyenne d'au moins 3 (trois) mesures et le pourcentage de déviation standard (déviati on standard : moyenne des résultats) doit être inférieur à $\pm 2\%$. Pour la méthode B, les résultats de l'appareil UV doivent être calibrés en tenant compte de la pression et de la température de la cellule de mesure, ainsi que de la masse molaire si le résultat est exprimé en pourcentage de masse (% m/m). L'appareil de mesure UV doit être validé par la voie chimique aqueuse. Un minimum de 9 (neuf) tests de comparaison devra être effectué, et la différence relative en pourcentage sera calculé, pour chaque test, en utilisant l'équation suivante:

$$\% \text{ Difference} = \left[\frac{\text{Concentration-UV}}{\text{Concentration-chimique}} - 1 \right] \times 100$$

L'appareil UV sera validé si la moyenne des différences en pourcentage d'au moins neuf tests est comprise entre $\pm 2\%$.

Zusammenfassung

An 08.11.1995 wurde in Oxford, Ohio (USA) eine gemeinsame Sitzung der Mitglieder des Qualitätssicherungskomitees der IOA Pan-Amerika Gruppe (PAG), der Europa-Afrika Gruppe (EAG) und der Nippon-Inseln Gruppe (NIG) abgehalten. Das Ziel war die Einführung einer einzigen Richtlinie zur Messung der Ozonkonzentration in der Gasphase, insbesondere beim Einsatz kommerzieller Ozonerzeuger.

Die ausgewählten Meßmethoden beruhen entweder nur auf der Naßchemie (Methode A) oder auf einem kommerziellen UV-Meßgerät geeicht mit Naßchemie (Methode B). Es ist zu betonen, daß die Methoden nicht nach irgendeiner Priorität in A und B aufgeteilt sind, sondern sie sind völlig gleichwertig. Für die Methode A soll der angegebene Meßwert der Durchschnittswert der letzten drei naßchemischen Messungen sein, wobei die Standardabweichung (Standardabweichung ÷ Durchschnitt) der Messungen kleiner als ± 2 Prozent sein soll. Bei der Methode B sollen die im UV-Gerät angezeigten Werte unabhängig von Zelltemperatur, Druck und Molekulargewicht geeicht sein, wenn das Ergebnis in Massenprozent angegeben wird. Das UV-Gerät soll mittels naßchemischer Verfahren geeicht sein. Mindestens neun Vergleichstests sollen zwischen UV-Messung und naßchemischer Methode durchgeführt werden und die relative prozentuale Abweichung

GAS PHASE OZONE MEASUREMENT GUIDELINE 229

für jeden Vergleichstest soll gemäß nachstehender Gleichung angegeben werden. Das UV-Meßgerät gilt als geeicht, wenn die mittlere prozentuale Abweichung von mindestens neun Vergleichstests innerhalb von ± 2 Prozent liegt.

$$\% - \text{Differenz} = \left\{ \frac{\text{UV-Konzentrationsmessung}}{\text{Nasschemische Messung}} - 1 \right\} \times 100$$