



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemie 2: Chemie der Belasteten Atmosphäre

**Überprüfung der historischen
„Schönbein-Methode“ zum
Nachweis von Ozon in
einem Strömungsrohr**

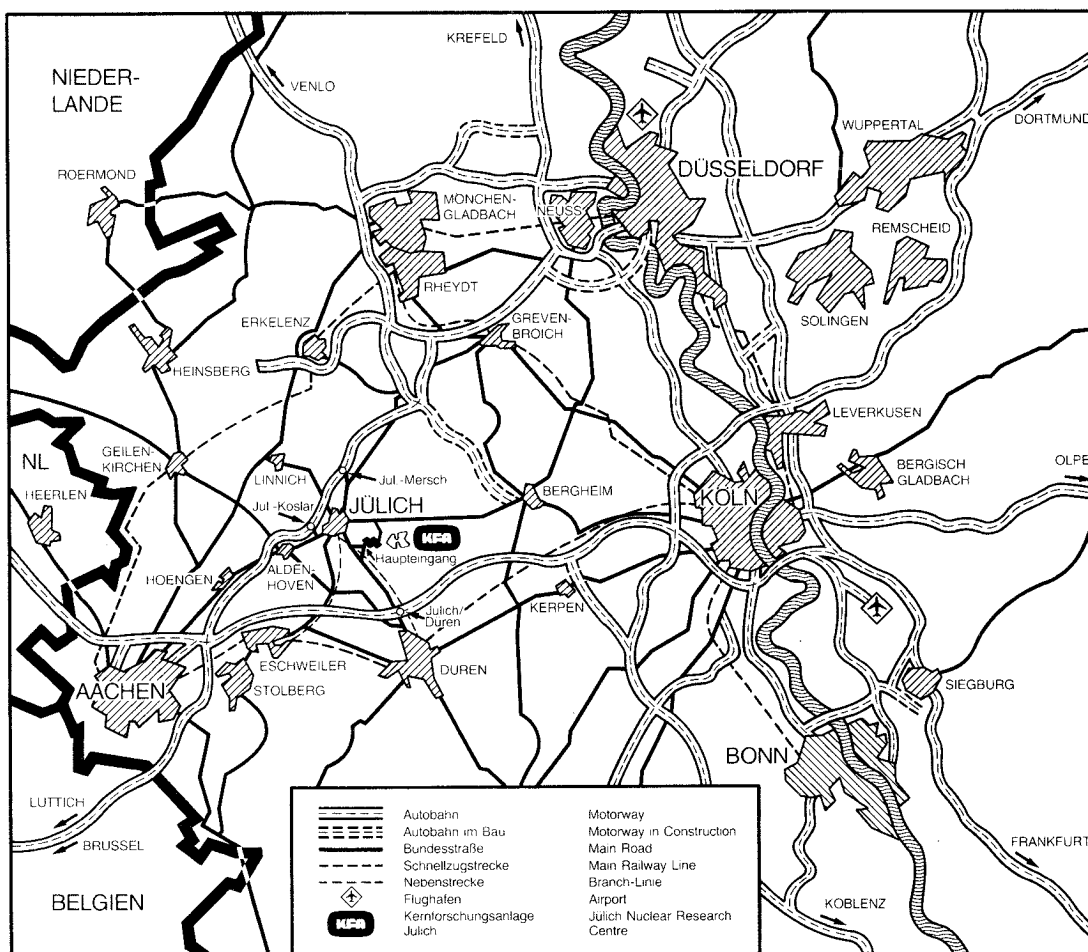
von

Frank Mühlheims

Andreas Volz

Dieter Kley

**Jül-2218
Juli 1988
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2218

Überprüfung der historischen „Schönbein-Methode“ zum Nachweis von Ozon in einem Strömungsrohr

von

Frank Mühlheims

Andreas Volz

Dieter Kley



Abstract

Atmospheric ozone was measured during the second half of last century by means of the Schönbein-technique. It employed a strip of filter paper impregnated with potassium iodide and starch. Upon exposure to ambient air, the iodide was oxidized by the ozone to iodine and the well-known blue color from the complex between iodine and starch was used as a measure of the ozone concentration by comparison with a chromatic scale.

It was known that the Schönbein-technique was sensitive to the humidity of the air and possibly to the wind speed during exposure. We have tested the method in a flow tube for its response to O_3 , wind speed, and relative humidity. In addition, the dependence of the coloration on exposure time was investigated. For O_3 concentrations below 10 ppb, the coloration increased proportional with time for about 8 hours. Then, a plateau was reached that lasted for a few hours. Afterwards, the coloration disappeared with time of O_3 exposure due to losses of iodine from the paper. The initial slope and the coloration reached during the plateau depended on O_3 concentration and on humidity. Most important, the length of the plateau was considerably shorter and the decay of the coloration was much faster at higher O_3 levels.

The results demonstrate that the Schönbein-technique was ambiguous in the sense that, at the exposure times around 8 hours or more, as they were used during last century, higher O_3 concentrations may have produced less coloration. Only under the assumption that the O_3 concentration during last century was around or below 10 ppb, the data could be used for evaluation of the O_3 distribution in the lower troposphere over Europe and the USA during last century. Moreover, quantitative assessments are difficult due to the poor standardization of the papers then used and because of the strong influence of humidity.

1. EINLEITUNG	1
2. OZON	2
3. OZONMESSVERFAHREN	9
3.1. Schönbein-Methode	9
3.1.1. C.F. Schönbein, Leben und Werk	9
3.1.2. Das Reagenzpapier	11
3.1.3. Die Farbskala	14
3.2. Andere Methoden zur Ozonbestimmung	15
4. EXPERIMENTELLER TEIL	22
4.1. Versuchsaufbau	22
4.1.1. Allgemeines	22
4.1.2. Generelle Funktionsweise	22
4.1.2.1. Reinstluftgewinnung	23
4.1.2.2. Befeuchtungsstrecke	25
4.1.2.3. Ozongenerator	27
4.1.2.4. Strömungsrohr	29
4.1.3. Meß-/Regelungs-/Steuertechnik	31
4.2. Versuchsdurchführung	35
4.2.1. Versuchsbeschreibung	35
4.2.2. Meßergebnisse	36
5. AUSWERTUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE	43
5.1. Reaktionsmechanismus	43
5.2. Empfindlichkeit der Schönbeinpapierchen	44
5.2.1. Ozon	44
5.2.2. Feuchte	47
5.3. Sättigungsverhalten der Schönbeinpapierchen.	48
6. ZUSAMMENFASSUNG	54
7. LITERATUR	55

1. EINLEITUNG

Das Institut für Chemie 2 der Kernforschungsanlage Jülich beschäftigte sich zur Zeit der Themenstellung dieser Arbeit hauptsächlich mit Untersuchungen zur Kausalität der zeitlich ansteigenden Ozonkonzentration in der Troposphäre sowie mit einer genaueren Bestimmung des Trends.

Dazu wurden unter anderem historische Ozonmessungen recherchiert und ausgewertet.

Im vorigen Jahrhundert wurden praktisch auf der gesamten nördlichen Hemisphäre Ozonmessungen durchgeführt. Man bediente sich dazu der nach ihrem Erfinder benannten "Schönbein-Methode", eines mit Kaliumiodid und Stärke imprägnierten Filterpapiers, welches mehrere Stunden lang der Luft exponiert wurde. Die durch die Oxidationswirkung des Ozons mehr oder weniger stark auftretende Blaufärbung aufgrund der Bildung von Iodstärke wurde dann als relatives Maß für die atmosphärische Ozonkonzentration herangezogen.

Aufgabe dieser Arbeit war die analytische Überprüfung der Schönbein-Methode.

Dazu wurde im Labor eine Strömungsapparatur aufgebaut, in der die potentiellen Einflußfaktoren auf die Intensität der Blaufärbung, wie Ozonkonzentration, Luftfeuchtigkeit und Windgeschwindigkeit reproduzierbar variiert werden konnten.

Mit dieser Apparatur wurden anschließend unter verschiedenen Bedingungen Testreihen durchgeführt, um zu zeigen, ob und unter welchen Voraussetzungen die historischen Daten für den Vergleich mit heutigen Werten herangezogen werden können.

2. OZON

Ozon wurde 1839 bei der Elektrolyse des Wassers von C.F.Schönbein entdeckt, der am Geruch erkannte, daß der ausgeschiedene Sauerstoff einen neuen Stoff enthalten müsse. Diese Erscheinung wurde zwar schon früher beschrieben (van Marum, 1786), aber nicht weiter gedeutet. Seinem charakteristischen Geruch verdankt das Ozon auch seinen Namen: Ozon, d.h. das "riechende Prinzip" (Schönbein, 1845).

Nach der Entdeckung glaubte man schon bald, diesem noch recht unbekannten Stoff eine wohltuende und heilende Wirkung auf das Leben zusprechen zu können (Prestel, 1872) :

"Den wohlthätigen Einfluss der Seeluft, welchen schwächliche und kränkliche Personen empfinden, wenn sie zur See gehen oder ihren Aufenthalt an den in der Nähe des Meeres belegenen Kurorten nehmen, und ebenso Daß, was den Sommeraufenthalt auf den Inseln der Nord- und Ostsee so wohlthuend und behaglich macht, ist eben der reiche Ozongehalt."

Auch ein Zusammenhang zwischen Epidemien und Ozon wurde vermutet :

"Das Auftreten der Malaria und der Ozongehalt der Luft stehen in solcher Beziehung, dass während jeder Malaria-Epidemie in den Marschgegenden der Ozongehalt der Luft sehr gering ist."

So ist es nicht verwunderlich, daß sich viele Orte darum bemühten, auch in ihrer Luft Ozon zu finden, um sich daraufhin "Kурort" nennen zu können.

Das Molekül des Ozons besitzt eine gewinkelte, symmetrische Gestalt (OOO-Bindungswinkel = 116.8° , OO-Abstand = 127.8 pm).

Ozon ist neben Fluor das stärkste bekannte Oxidationsmittel, was prinzipiell auf der Reaktion

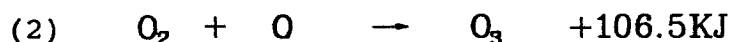


beruht.

Auf dieser wichtigsten Eigenschaft des Ozons basieren seine zahlreichen Anwendungen, z.B. benutzt man es in der Technik zum Bleichen von Ölen, Fetten, Fasern, Papieren etc., als Luftverbesserungs- und Desinfektionsmittel (Zellgift Ozon), zur Reinigung bzw. Entgiftung chemischer Abwässer und Abgase und zur Ozonolyse von Ölsäure zu Pelargon- und Azelainsäure (Kunstfaserherstellung). Die Reinigung von Trinkwasser mit Ozon, lange Zeit Hauptanwendung, ist nach Einführung der einfacheren und billigeren Chlorierung stark zurückgegangen.

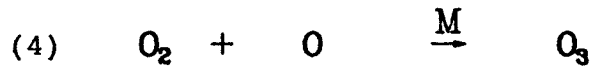
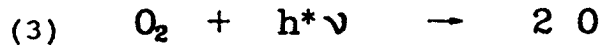
Die Toxizität des Ozons für den Organismus wird auf die oxidative Zersetzung ungesättigter Fettsäuren zurückgeführt (Abtöten von Viren, Pilzen, Bakterien). Direkte Einwirkung auf Pflanzen bewirkt eine Zerstörung der Chlorophylle. Ozon wird deshalb auch als eine der möglichen Ursachen für das Waldsterben diskutiert.

Die Bildung von Ozon (2) erfolgt allgemein durch Einwirkung von Sauerstoffatomen auf O_2 -Moleküle :

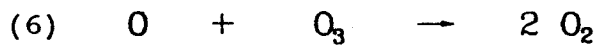


Die gebräuchlichsten Ozongeneratoren unterscheiden sich daher nur in der Art der Erzeugung der Sauerstoffatome, die man normalerweise aus molekularem Sauerstoff O_2 durch - Zufuhr elektrischer Energie ("stille Entladung"), z.B. im Siemens'schen Ozonisator (s. Kapitel 4.1.2.3) oder - Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht ($<242 \text{ nm}$) erhält. Die verschiedenen chemischen Verfahren für die Ozonherstellung haben heute keine Bedeutung mehr. Erwähnt sei hier nur die von Schönbein (Schönbein, 1845) beschriebene Methode der langsamen Oxidation von weißem Phosphor.

In der Atmosphäre wird Ozon ebenfalls durch Reaktion eines Sauerstoffatoms mit einem O_2 -molekül gebildet (4). Der atomare Sauerstoff entsteht primär durch O_2 -Photolyse mit kurzwelliger ultravioletter Sonnenstrahlung (3) :



Durch Photolyse (5) und Reaktion mit den entstandenen O-Atomen (6) wird Ozon wieder zerstört :



Die Reaktionen (3) - (6) sind als Chapman-Zyklus bekannt (Chapman, 1930) (Abb. 1).

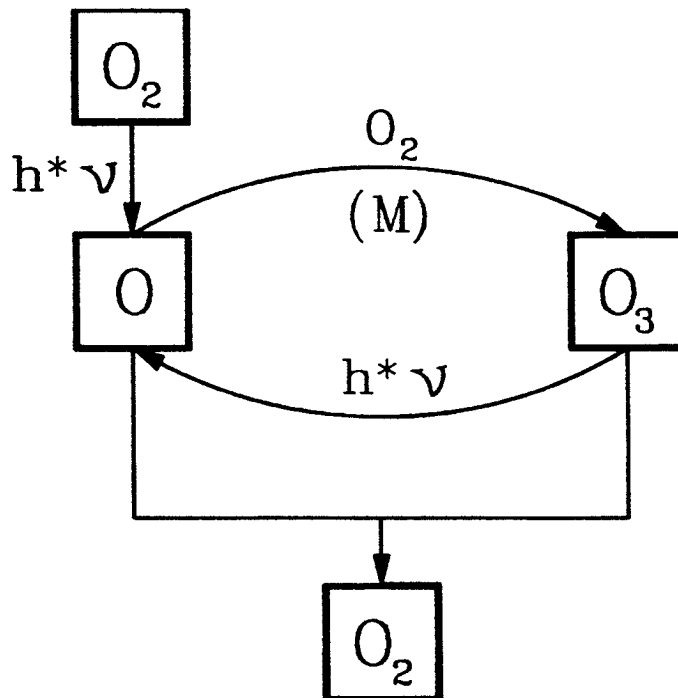


Abb. 1: Chapman-Zyklus

In etwa 25 km Höhe erreicht die Höhenverteilung des Ozons ihr Konzentrationsmaximum (Abb. 2) von einigen ppm (Ozonschicht).

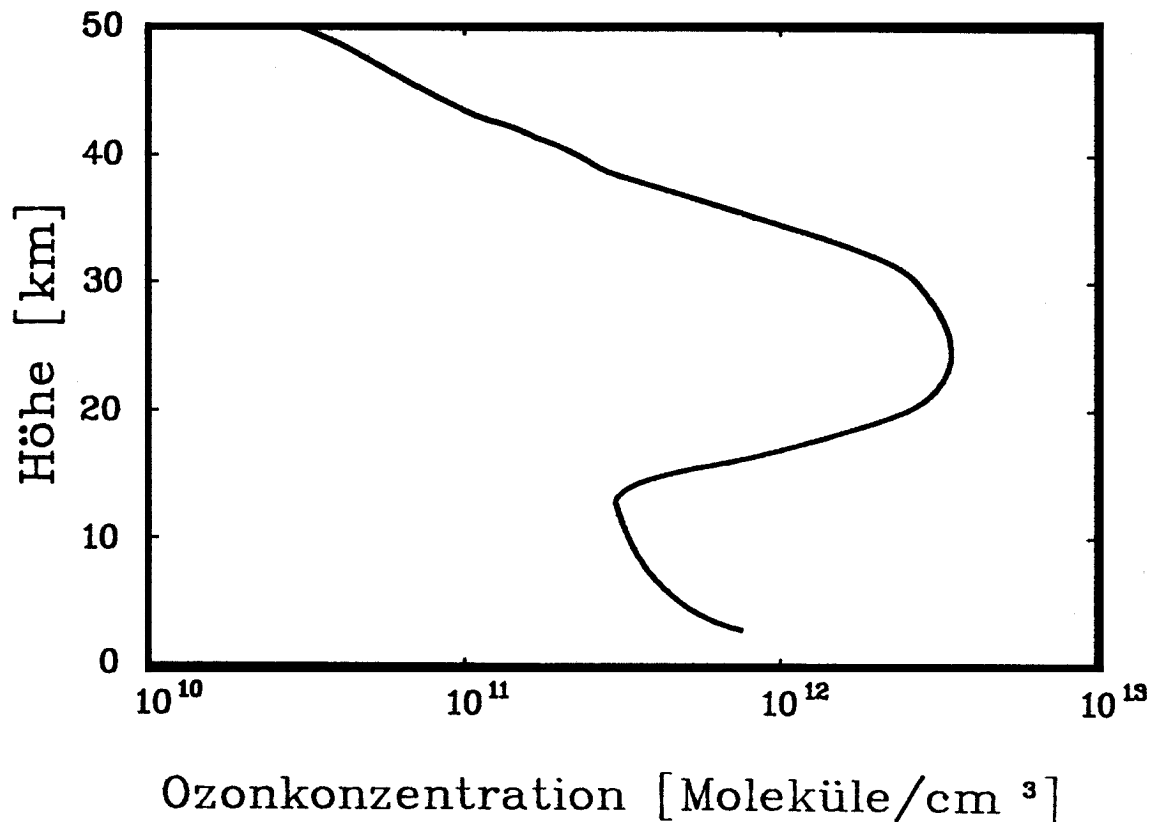
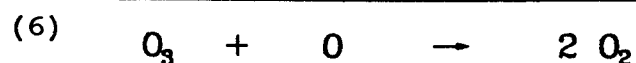


Abb. 2: Vertikales Ozonprofil der Atmosphäre
(Ehhalt, 1978)

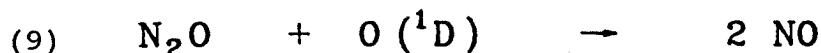
Die Wichtigkeit dieser Schicht für das Leben auf der Erde liegt in der Eigenschaft des Ozons begründet, die biologisch schädliche UV-Strahlung, vor allem im Bereich 240-320 nm durch die Reaktion (5) zu absorbieren.

Der Mechanismus des Chapman-Zyklus reicht allein jedoch nicht aus, um die stratosphärische Ozonkonzentration quantitativ zu beschreiben. Später wurden auch weitere O_3 -Abbaureaktionen entdeckt, die durch Spurenstoffe katalysiert werden.

Wichtig sind dabei vor allem die Stickoxide NO und NO_2 (NO_X) (7,8) :



Stratosphärisches NO wird im Wesentlichen aus Distickstoffoxid (N_2O) gebildet (9), welches durch N_2 -Assimilation von Bakterien produziert wird und durch Mischung in höhere Schichten der Atmosphäre gelangt :

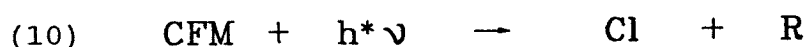


Man hat vermutet, daß darin ein natürlicher Regelkreis existieren könnte (Lovelock, 1974) :

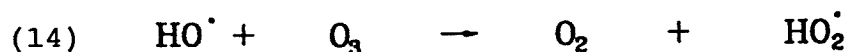
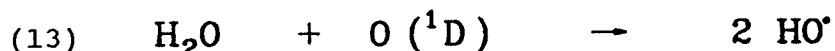
Ist nämlich die stratosphärische Ozonkonzentration hoch, gelangt wenig UV-Strahlung auf die Erde (vgl. UV-Absorption) ; die Bakterien gedeihen gut und es wird viel N_2O gebildet, wodurch wiederum der O_3 -Abbau katalysiert wird. Durch die geringer werdende Ozonschicht gelangt härtere UV-Strahlung auf den Erdboden, wodurch mehr Bakterien abgetötet werden.

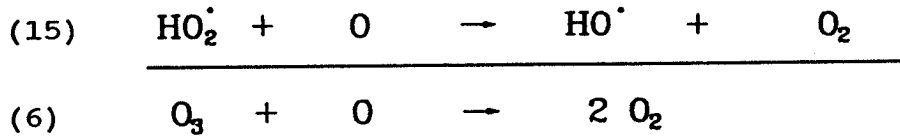
Anthropogene NO_x -Emissionen hauptsächlich aus hochfliegenden Flugzeugen wirken als Störgröße auf diesen Regelkreis ein und beschleunigen den katalytischen O_3 -Abbau.

Chlorfluormethane (CFM) bewirken ebenfalls eine Reduktion der stratosphärischen Ozonschicht (Molina und Rowland, 1974). Diese werden zunächst photolysiert (10), wobei Chlorradikale freigesetzt werden, die dann die Funktion des Katalysators übernehmen (11,12) :



Katalytisch wirkt weiterhin das Hydroxyl-Radikal $HO^\bullet$ (14, 15), das aus Wasser gebildet wird (13) :





Die Bruttoreaktion dieser Abbaumechanismen ist jeweils identisch mit der Ozonvernichtungsreaktion (6) des Chapman-Zyklus.

Durch großräumige Zirkulation gelangt Ozon aus der Stratosphäre in die Troposphäre. Hier werden heute Ozonkonzentrationen im Bereich von 0...200 ppb mit ansteigender Tendenz gemessen.

Hauptursache für den Anstieg sind die Stickoxide (NO_x) aus Abgasen von Verbrennungsmotoren im Zusammenwirken mit Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid.

Ein typisches Profil des Verlaufs der horizontalen Ozonkonzentration mit der Windrichtung über einer Großstadt zeigt Abb. 3 :

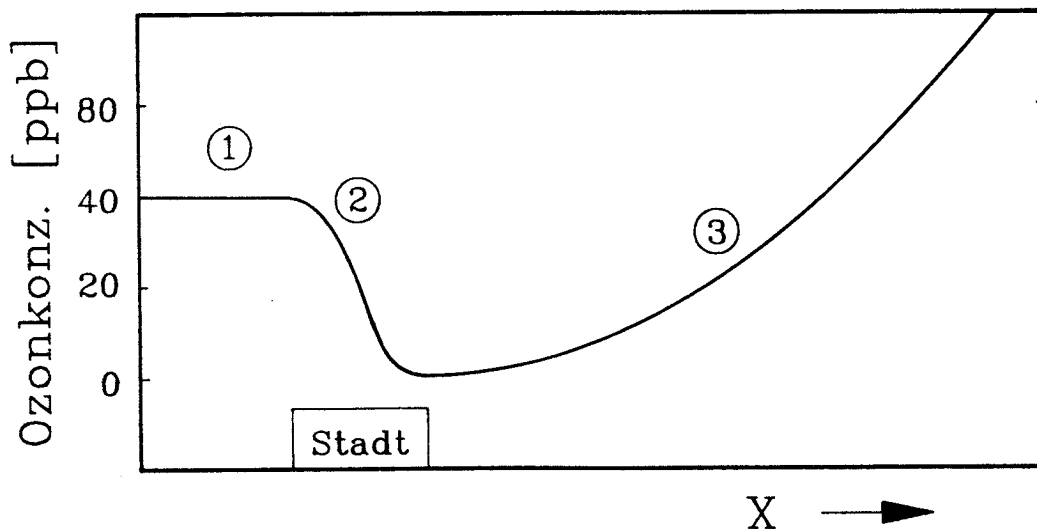


Abb. 3: Horizontales Profil der Ozonkonzentration (Beispiel)

Dabei können drei charakteristische Zonen erkannt werden :

1. Relativ hohe Ozon-Anfangskonzentration, schon bedingt durch anthropogenen Einfluß.

2. Hohe NO_x -Emission in einer Stadt (ca. 100 ppb) haben zur Folge, daß Ozon fast vollständig zerstört wird (7):



3. Hinter der Stadt wird Ozon langsam wieder aufgebaut. Daran sind Kohlenmonoxid und anthropogene Kohlenwasserstoffe beteiligt, bei deren oxidativem Abbau in der Atmosphäre (16) Peroxiradikale entstehen ($\text{RO}_2^\cdot$; $\text{R}=\text{H}$, organ. Rest). Diese reagieren wiederum mit NO , so daß schließlich Ozon gebildet wird (17,4) :



Die Stickoxide werden dabei nicht verbraucht und wirken katalytisch.

In der vorindustriellen Zeit war wegen der fehlenden anthropogenen Emissionen der NO -Gehalt der Atmosphäre sehr viel niedriger. Man nimmt daher an, daß die Ozonkonzentration früher geringer war und sich fast ausschließlich durch Transport aus der Stratosphäre einstellte. Das Fehlen der Auf- und Abbaureaktionen läßt weiterhin den Schluß zu, daß Ozon in der vorindustriellen Troposphäre wesentlich homogener verteilt sein mußte. Intensivere Kenntnisse darüber ermöglichen deshalb eine genauere Trendanalyse im Hinblick auf einen längerfristigen Anstieg der troposphärischen Ozonkonzentration.

3. OZONMESSVERFAHREN

3.1. Schönbein-Methode

Nach den in Kapitel 2 beschriebenen ersten mehr oder weniger ernsthaften Versuchen, Ozon nachzuweisen, gingen einige Wissenschaftler, vor allem in den deutschen Küstengebieten, bald dazu über, systematisch nach der Schönbein-Methode Ozon zu messen. Die umfangreichen Daten, die von ihnen gesammelt und sorgfältig aufgezeichnet wurden, sind erhalten geblieben (u.a. Kreil, 1861; Prestel, 1865, 1872; Lender, 1872).

Besonders zu erwähnen sind dabei M.A.F. Prestel und Karl Kreil, denen wir umfangreiche meteorologische Daten aller Art über einen Zeitraum von vielen Jahren verdanken.

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurden Messungen nach der Schönbein-Methode praktisch auf der gesamten nördlichen Erdhalbkugel bis in die Wüstenregionen von Libyen und Ägypten (Zittel, 1874) vorgenommen. Vereinzelt wurden auch Messungen darüber hinaus durchgeführt (z.B. Australien, USA) (Fox, 1873; Linvill et al., 1980).

Gelänge es nach einer geeigneten Überprüfung, die Methode nachträglich zu eichen, so wäre ein umfangreiches Datenmaterial über die Ozonverteilung in der vorindustriellen Troposphäre, also vor dem Beginn der Verbrennung von Kohle und Öl, verfügbar.

3.1.1. C.F. Schönbein, Leben und Werk

Christian Friedrich Schönbein wurde am 18. Oktober 1799 in Metzingen in Schwaben geboren.

Bereits mit 13 Jahren trat er als Lehrling in die Chemische Fabrik Böblingen ein, die er nach 7 Jahren verließ, um in Erlangen als "wissenschaftlicher Chemiker" tätig zu werden.

Nach seinem Chemiestudium in Erlangen nahm er verschiedene Lehrtätigkeiten an, u.a. in London und Paris. 1828 wurde er als ordentlicher Professor der

Chemie an die Universität in Basel berufen. Hier begann er 1835 mit seinen eigentlichen wissenschaftlichen Leistungen. Er beschäftigte sich mit der Passivität von Metallen, lieferte Beiträge zur physikalischen Chemie (1844), erfindet die Schießbaumwolle und das Kollodium. Bei der Elektrolyse des Wassers entdeckt er 1839 das Ozon :

"Die Wahrnehmung des electrischen Geruches am elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoff war eine rein zufällige, alles aber, was seither aus dieser Beobachtung hervorgegangen, ist nicht mehr auf Rechnung des Zufalls zu schreiben."



C. F. Schönbein

Abb. 4: Christian Friedrich Schönbein (1799-1868)

Schönbein glaubte zunächst, daß es sich bei dem neuen Stoff um einen Bestandteil des Stickstoffs handelt, was sein Interesse für Salpetersäure weckte, aus dem im Weiteren die Schießbaumwolle und das Kollodium hervorgingen.

Erst viel später sah er klar über die wahre Natur des Ozons, das er nun als "Sauerstoff, der ... in einen eigenthümlichen Zustand versetzt worden sey" beschreibt. Bei den verschiedensten Experimenten mit Ozon entdeckte er unter anderem, daß "Jodkaliumstärke" gebläut wird, die Basis für die erste Methode zur Ozonmessung.

In seinem letzten Lebensjahrzehnt wandte er sich der Chemie der Lebewesen zu, wo er u.a. Hemmungen durch Blausäure, Pilze und Metalle untersuchte. Er erkannte, daß Blausäure diejenigen Reaktionen, durch die Fleisch und Gemüse beim Lagern verderben, hemmt und schlug vor, dieses Verfahren zur Konservierung von Lebensmitteln einzusetzen. Doch niemand, außer Schönbein selbst und seiner Katze, wollte das "vergiftete" Fleisch essen.

Schönbein starb am 29. August 1868 in Baden-Baden an einem Nackengeschwür.

Er wird heute oft als der "persönlich glücklichste" unter den großen Chemikern bezeichnet.

3.1.2. Das Reagenzpapier

Über die Herstellung des "Ozonometer-Papiers" nach historischem Vorbild existieren die verschiedensten Quellen aus dem 19. Jahrhundert, die sich letztlich alle auf Schönbein berufen :

"Das Papier, durch welches man die Luft auf ihren Ozongehalt prüft, wird auf folgende Weise zubereitet. Man nimmt 400 Theile Wasser, 10 Theile Stärke und ein Theil Jodkalium und kocht dieses Gemenge so lange, bis es durchsichtig geworden ist. In die Flüssigkeit taucht man Fliesspapier, hängt dieses, nachdem es mit der Flüssigkeit gesättigt ist, zum Trocknen auf und schneidet es dann in Streifen." (Prestel, 1872).

Die Lösung wurde in der Praxis mit folgenden Reagenzien angesetzt :

10 g lösliche Stärke (Merck Art.Nr. 1252)
1 g Kaliumiodid (Merck Art.Nr. 5043)
400 g tridestilliertes Wasser.

Darin wurde das Filterpapier (Schleicher & Schüll Art. Nr. 0860) 30 Minuten lang belassen und anschließend zur Vermeidung von Inhomogenitäten einzeln waagrecht in einem Vakuumtrockenschrank bei < 50 Pa und 323 K schnell getrocknet. Die auf eine Größe von $40 * 10$ mm zurecht-

geschnittenen Papierchen wurden bis zu ihrer Verwendung in einem Exsikkator gelagert.

Setzt man ein so präpariertes Papier einer ozonhaltigen Atmosphäre aus, wird Iodid zum elementaren Iod oxidiert, welches nach Befeuchten mit Wasser mit der Stärke den bekannten blau-violetten Komplex bildet. Die Intensität der Blaufärbung ist dann ein Maß für den Ozongehalt der Atmosphäre.

Aus Gründen der Reproduzierbarkeit bei der Herstellung wurden für die eigentlichen Versuche kommerzielle Reagenzpapiere (Riedel deHaen Art. Nr. 37120) eingesetzt.

Da vom Hersteller kurzfristig keine Angaben über den Iodidgehalt der Reagenzpapiere zu erhalten waren, wurde eine Analyse nach folgendem Verfahren durchgeführt :

Zum Aufschluß wurden 100 Papierchen in ca. 100ml tridestilliertem Wasser in einem Ultraschallbad unter kräftigem Rühren einige Stunden lang gekocht. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt, anschließend war auf den ausgelaugten Papierchen kein Iodid mehr nachzuweisen. Die Waschwässer wurden vereinigt und in einem Maßkolben auf 500 ml aufgefüllt.

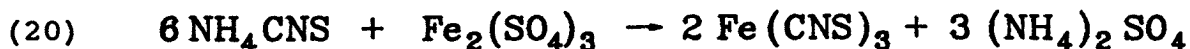
Für eine Bestimmung (nach J.Volhard, Jander et al., 1973) wurden jeweils 100 ml dieser iodidhaltigen Lösung mit 20 ml verd. Salpetersäure angesäuert, mit 20 ml einer 0.05 mol/l Silbernitratlösung versetzt und ca. 10 Minuten lang gerührt. Dabei läuft die Fällungsreaktion (18) ab.



Unter Verwendung von Eisen(III)-ionen als Indikator (gesättigte, wäßrige Lösung von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, mit verd. HNO_3 angesäuert) wurde der Silberüberschuß anschließend mit einer 0.05 mol/l Ammoniumthiocyanatlösung zurücktitriert (19).



Bei Erreichen des Titrationsendpunkts reagiert überschüssiges CNS^- mit Fe^{3+} zu einer dunkelroten, undissoziierten Verbindung (20) :



Die Titration ist beendet, wenn eine leichte orange Färbung bestehen bleibt.

Aus den Analysenergebnissen unter Einbeziehung einer Blindprobe konnte der Iodidgehalt eines einzelnen Papierchens berechnet werden. Es ergaben sich folgende Werte :

- a) $1.1 \cdot 10^{-6}$ mol I^- pro Papierchen
- b) $0.9 \cdot 10^{-6}$ mol I^- pro Papierchen
- c) $1.1 \cdot 10^{-6}$ mol I^- pro Papierchen
- d) Blindprobe (umgerechnet):
 $0.2 \cdot 10^{-6}$ mol I^- pro Papierchen

Mittelwert-Blindprobe : $(0.83 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$ mol I^-
pro Papierchen.

Die Blaufärbung der Iodstärke beruht darauf, daß die Iodmoleküle sich in einen Hohlraum einlagern, der von den Glukose-Einheiten der Amylose gebildet wird (Abb. 5), und die in dieser Form ein verändertes physikalisches Verhalten zeigen (starke Lichtabsorption im gelben Spektralbereich).

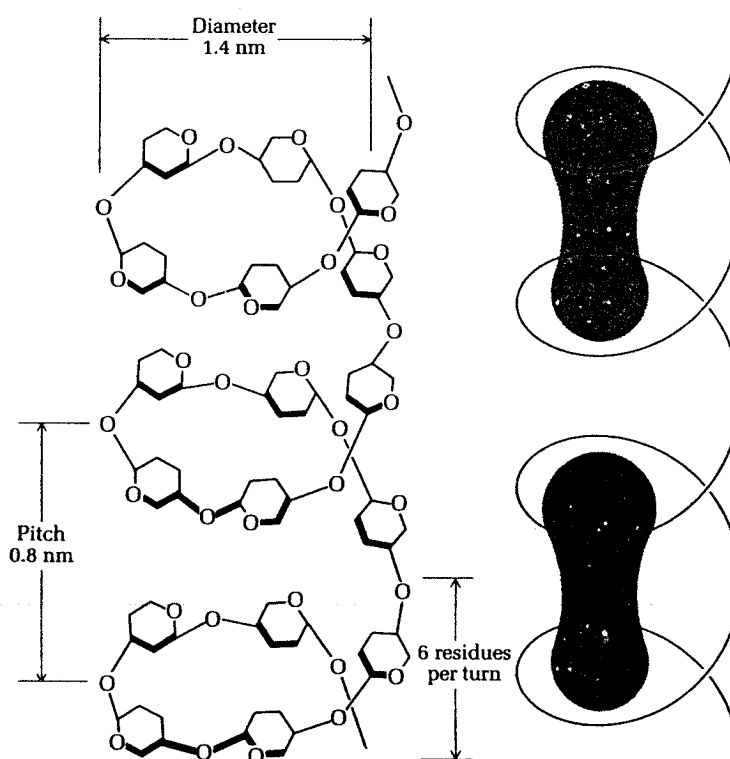


Abb. 5: Amylose-Helix und Iodstärke-Komplex (Rawn, 1983)

Die Iodmoleküle werden parallel zur Längsachse in der Helix eingeschlossen. Die Empfindlichkeit der Iodstärke-reaktion ist hoch, es lassen sich noch $2.5 \cdot 10^{-6}$ g Iod/ml erkennen (Jander et al., 1973). Sie wird daher u.a. in der Iodometrie und für verschiedene qualitative Nachweisverfahren als Indikatorreaktion eingesetzt. Letzteres bildet die Basis für das von Schönbein entwickelte erste semiquantitative Ozonmeßverfahren. Befeuchtet man unmittelbar nach Versuchsende den Papierstreifen mit Wasser, stellt sich augenblicklich die Blaufärbung ein. Das Wasser ist notwendig, da die Einlagerungsreaktion nur in homogener Phase ablaufen kann. Nach Trocknen der Papierchen an der Luft verschwindet die blaue Farbe und die gelb-braune Tönung des freien Iods tritt wieder hervor.

3.1.3. Die Farbskala

Trotz umfangreicher Literaturstudien und Kontaktaufnahme mit verschiedenen Stellen (u.a. mit Chemikalienhändlern und Instituten in den USA) gelang es nicht, die Original-Schönbein-Farbskala zu rekonstruieren.

Es konnten jedoch zwei Bücher ausgemacht werden, in denen eine Farbskala wiedergegeben war (Fox, 1873; Kedzie, 1875). Die Aussagekraft dieser über 100 Jahre alten Abbildungen ist jedoch gering, da unklar ist, wie sich die Farbtöne im Laufe der Zeit verändert haben.

In alten Berichten wird wiederholt eine "10-gradige chromatische Farbenskala" erwähnt (u.a. Prestel, 1872), ohne jedoch auf deren Anfertigung einzugehen. Vermutlich handelt es sich dabei um Tuschezeichnungen.

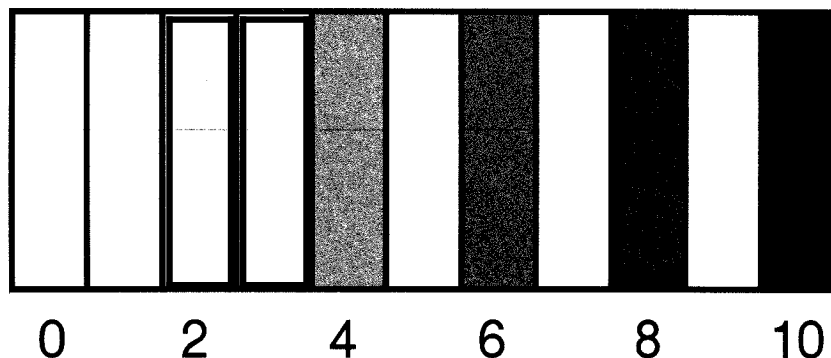


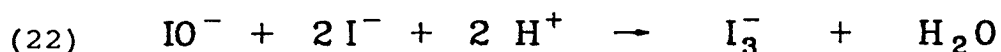
Abb. 6: Farbskala

Allgemein wird der Nullpunkt durch eine weiße Fläche repräsentiert, der Farbton 10 entspricht einer intensiven Blauviolettfrärbung, ähnlid der von Indigo. Dieser Ton konnte durch Behandeln eines Papierchens mit starker Wasserstoffperoxidlösung (vollständige Zersetzung des Kaliumiodids) reproduziert werden, so daß zumindest die beiden Endpunkte als gesichert angenommen werden können. Die abgebildete Farbskala (Abb. 6) stimmt darin sehr gut überein. Die Farbtöne entsprechen ebenfalls denen der Jodstärke, allerdings handelt es sich nur um eine fünfgrädige Skala. Die Zwischenwerte konnten jedoch sehr gut bestimmt werden. Die Ablesegenauigkeit lag im Bereich von ± 0.5 Schönbein-Nummern.

3.2. Andere Methoden zur Ozonbestimmung

a) Iodometrische Verfahren

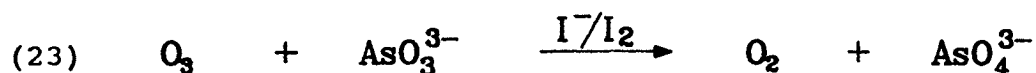
Hierzu gehören alle Meßmethoden, die die Oxidation von Iodverbindungen durch Ozon ausnutzen, so daß prinzipiell auch die Schönbein-Methode dieser Rubrik zugeteilt werden kann. In der einfachsten Form verläuft die Reaktion nach dem Schema



Das entstehende Triiodid-Ion läßt sich z.B. mit Thiosulfat titrieren. Wegen der pH-Änderung (22) ist eine Pufferung notwendig. In der Regel wird die zu analysierende Luft durch eine mit der Reagenzlösung gefüllte Waschflasche geleitet.

- Arsenometrie

Eine pH-neutrale Variante ist die Arsenometrie. Vorhandenes Ozon oxidiert dabei zunächst Iodid zu Iod, welches danach Arsenit zu Arsenat oxidiert, entsprechend der Gesamtreaktion



Nach Ablauf der Versuchszeit wird das nicht umgesetzte

Arsenit im alkalischen Milieu mit einer eingestellten Iodlösung gegen Stärke als Indikator titriert.

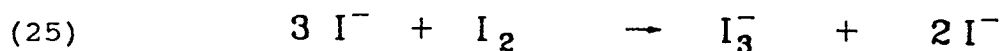
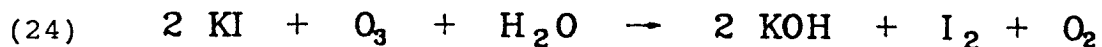
Diese historische Methode wurde über eine lange Zeit hinweg in Montsouris, einem Vorort von Paris, durchgeführt (Albert-Levy et al., 1905a, 1905b).

- Elektrochemische (ECC) Ozonsonde

Die ECC-Ozonsonde wurde vom NOAA Air Resources Laboratory, Boulder, USA (Komhyr, 1964, 1969) entwickelt, um bei Messungen der vertikalen Verteilung des Ozons in der Atmosphäre durch Ballonaufstiege ein leichtes, kompaktes und kostengünstiges Meßinstrument zur Verfügung stellen zu können.

Der Sensor besteht aus einer separaten Kathoden- und Anodenkammer (PTFE), die mit Kaliumiodidlösung unterschiedlicher Konzentration gefüllt sind und zusätzlich Kaliumbromid sowie einen Puffer enthalten. In diese Lösungen tauchen zwei Platinelektroden. Die beiden Kammern sind über eine Ionenbrücke elektrisch miteinander verbunden.

Strömt nun ozonhaltige Luft durch die Kathodenkammer laufen in den Zellen folgende Reaktionen ab :



Der dabei fließende Strom kann mit einem Elektrometer-verstärker gemessen werden und ist proportional zur Ozonkonzentration.

- Colorimetrie

Das bei der Reaktion von Ozon mit Iodid in wäßriger Lösung freigesetzte elementare Iod wird bei diesem Verfahren durch seine Lichtabsorption bei 365 nm photometrisch bestimmt (Leh, 1976).

Die gemessene Iodkonzentration ist ein Maß für den Gehalt an Ozon in der Probenluft.

b) Rubberband- (Gummiband-) Methode

Diese historische Methode basiert auf der oxidierenden Wirkung des Ozons auf organische Materialien.

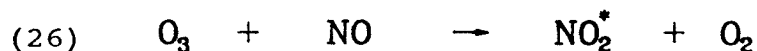
In einem Gestell, ähnlich einer Harfe, wurden 20 identische Gummibänder mit jeweils unterschiedlicher Spannung eingeklemmt und der Luft ausgesetzt. Durch Oxidation zerrissen zuerst die am stärksten gespannten Gummibänder, mit zunehmender Versuchsdauer je nach Ozonkonzentration auch die schwächeren.

Nach einer bestimmten Zeit wurde die Zahl der gerissenen Bänder als Maß für die Ozonkonzentration festgehalten.

Über die anfangs des 20. Jahrhunderts in den USA nur vereinzelt mit dieser Methode durchgeführten Messungen liegen nur wenige Berichte und Daten vor, so daß eine neuerliche Auswertung nicht sinnvoll ist.

c) Chemolumineszenz

In einer Reaktionskammer wird der ozonhaltigen Probenluft Stickstoffmonoxid im Überschuß zugeführt. Die beiden Substanzen setzen sich dabei schnell und quantitativ nach folgendem Schema um :



Die bei der Chemolumineszenzreaktion entstehenden Lichtquanten werden mit einem Photomultiplier registriert. Die Zahl der auftreffenden Photonen ist ein Maß für die gesuchte Ozonkonzentration.

Die Methode ist sehr leistungsfähig und empfindlich und hat daher weite Verbreitung gefunden. Anstelle von NO wird auch Ethylen als Reaktionspartner eingesetzt.

d) UV - Absorption

Ozon absorbiert UV-Licht im Spektralbereich von 200 bis 300 nm (Hartley, 1881). Das Absorptionsmaximum der nach ihrem Entdecker benannten Hartley-Bande (Abb. 7) liegt bei 254 nm. Die Bande weist eine schwach ausgeprägte Schwingungsstruktur auf.

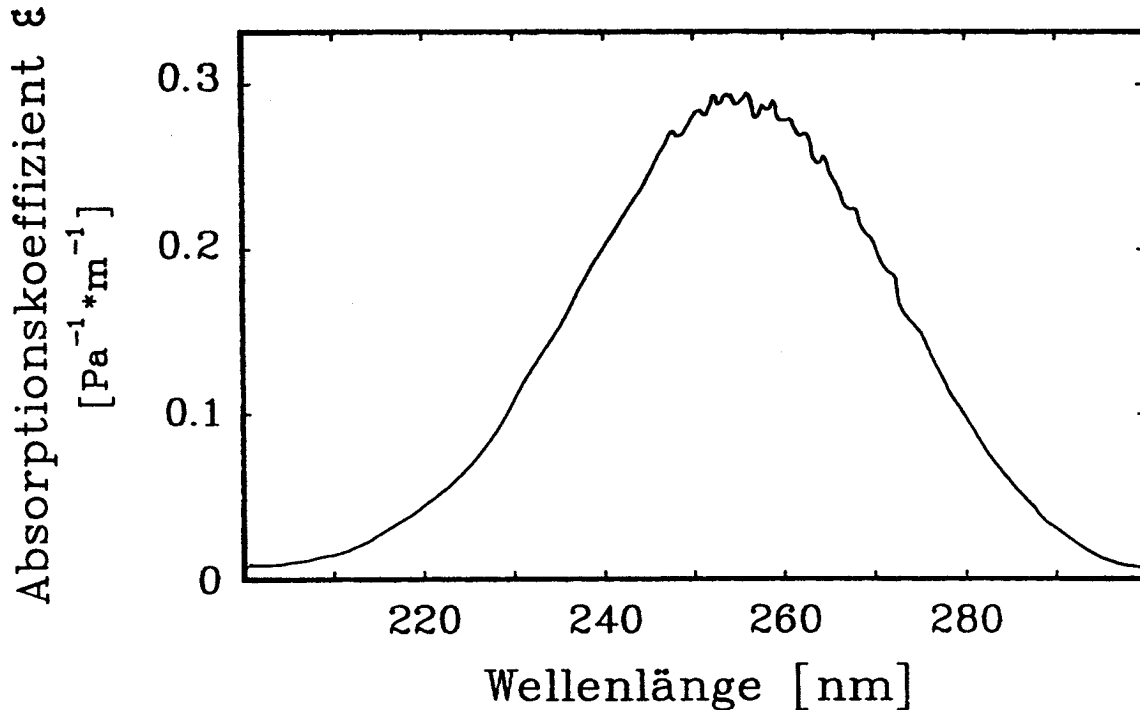


Abb. 7: UV-Absorption des O₃ im Spektralbereich von 200-300 nm (Hartley-Bande) (Gmelin, 1960)

Diese Absorptionsbande wird und wurde auch früher schon (z.B. Götz und Ladenburg, 1931) zur Messung von atmosphärischem Ozon herangezogen.

Die Ozonkonzentration wird auf der Basis des Lambert-Beer'schen Gesetzes (28) ermittelt :

$$(28) \quad \frac{I}{I_0} = \exp (- \epsilon * c * d)$$

bzw.

$$(29) \quad c = \frac{\ln I_0 / I}{d * \epsilon}$$

Hierbei bedeuten :

- c = Ozonkonzentration (1 ppbv entspricht einem O_3 -Partialdruck von $1.01325 \cdot 10^{-4}$ Pa unter Normbedingungen)
- I_0 = Lichtintensität mit ozonfreiem Probengas
- I = Lichtintensität mit ozonhaltigem Probengas
- ϵ = Ozonabsorptionskoeffizient : $0.304 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ unter Normbedingungen
- d = optische Weglänge

Bei der sog. Dobson-Methode (Dobson, 1931; Dütsch, 1978) wird die gesamte Ozonsäule über dem Erdboden bestimmt, wobei man die Sonne als Lichtquelle benutzt. Bei verschiedenen Wellenlängen der Hartley-Bande wird die ankommende Sonnenstrahlung auf dem Erdboden gemessen und aus dem Unterschied die Ozonkonzentration berechnet. Ein Problem dabei ist die Streuung des Lichtes durch Luftmoleküle und vor allem durch Aerosole, weswegen die Messungen meist auf Bergen durchgeführt werden.

Satellitenunterstützte Meßverfahren benutzen ebenfalls die Sonne als Lichtquelle. Der Lichtweg wird hierbei tangential durch die Atmosphäre in verschiedene Höhen geführt, so daß die vertikale und horizontale Verteilung des Ozon ermittelt werden kann.

Bei der sog. DOAS (Differential Optical Absorption Spektroskopie; Platt und Perner, 1980) wird mit einer künstlichen Lichtquelle (Xenon-Lampe) gearbeitet. Dabei erfolgt eine spektrale Zerlegung und Auflösung der Feinstrukturen der Hartley-Bande im Bereich um 300 nm, der Lichtweg beträgt 5-10 km am Boden.

Laborgeräte zur kontinuierlichen Messung von Ozon bestehen im Wesentlichen aus einem Photometer. Das Meßprinzip ist in Abb. 8 schematisch wiedergegeben.

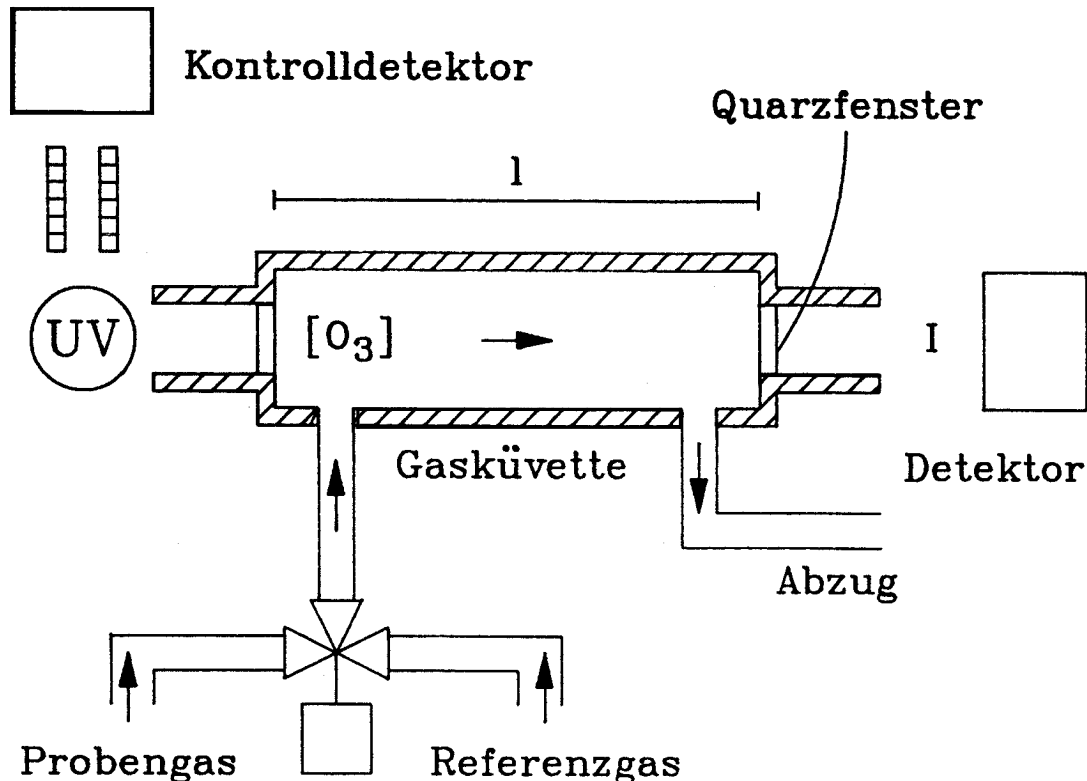


Abb. 8: Meßprinzip des Ozonanalysators (Dasibi, Modell 1008 AH)

Als UV-Quelle dient eine Niederdruck-Kaltkathoden-Quecksilberdampflampe, deren Emission sich zu 92% auf die 254 nm Emissionslinie konzentriert (vgl. UV-Spektrum, Abb. 7). Als Detektor wird eine tageslichtunempfindliche Cäsiumtellurid-Vakuumdiode verwendet, deren maximale Empfindlichkeit bei dieser Wellenlänge liegt.

Drifterscheinungen der UV-Quelle sowie des Detektors werden durch die sequentielle Messung von Probe und Null-Luft kompensiert. Die Referenzmessung, d.h. die Messung der Umgebungsluft ohne Ozon wird durch einen katalytischen Konverter ("Ozonscrubber"; mit Mangandioxid beschichtete Kupfernetze in einer Aluminiumdose) ermöglicht, der das in der Probe vorhandene Ozon selektiv in Sauerstoff umwandelt. Für die Vergleichsmessung wird die ozonfreie Luft über ein Dreiwege-Magnetventil in die Gasküvette geleitet. Nach einer bestimmten Zeit (10 s) schaltet das Ventil um und gibt den Weg frei für die ozonhaltige Probenluft.

Die sequentielle Messung der transmittierten Lichtintensitäten von Vergleichsprobe ohne Ozon (I_0) und Meßprobe (I) liefert entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz die Ozonkonzentration.

Das Gerät ist mit Druck- und Temperaturmeßsonden ausgerüstet, so daß direkt von Konzentration in Mischungsverhältnis O_3 umgerechnet wird, der entsprechende Korrekturfaktor f beträgt :

$$(30) \quad f = \frac{p_o * T}{p * T_o}$$

p_o = Normdruck = 101325 Pa

T_o = Absoluttemperatur = 273 K

p, T = Druck, Temperatur in der Küvette

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1. Versuchsaufbau

4.1.1. Allgemeines

Grundvoraussetzung für die Durchführung aller Experimente war die Einstellung einer kontrollierten Testatmosphäre in einem Strömungsrohr.

Die vorzugebenden Versuchsparameter (Luftfeuchtigkeit, Windgeschwindigkeit, Ozonkonzentration) sollten dabei reproduzierbar eingestellt und über einen längeren Zeitraum (ca. 2 Tage) konstant gehalten werden können.

Das Vorhandensein störender Gaskomponenten (NO_x , SO_2) mußte ebenso ausgeschaltet werden wie lokale Unterschiede in der O_3 -Konzentration bedingt durch unzureichende Durchmischung.

Es wurde ein Reinigungs- und Mischsystem konstruiert, welches diese Bedingungen erfüllte. Dabei wirkte sich erschwerend aus, daß die Versuche z.T. im Grenzbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung, d.h. bei Reynoldszahlen von 1000 bis 3000 durchgeführt wurden.

4.1.2. generelle Funktionsweise

Prinzipiell bestand die Anlage aus vier Komponenten (Abb.9) :

- einem System zur Reinigung und Trocknung üblicher Labor-Preßluft,
- einer regelbaren Befeuchtungsstrecke,
- einem Ozongenerator und -mischsystem,
- einem Strömungsrohr, in dem die eigentlichen Versuche abliefen.

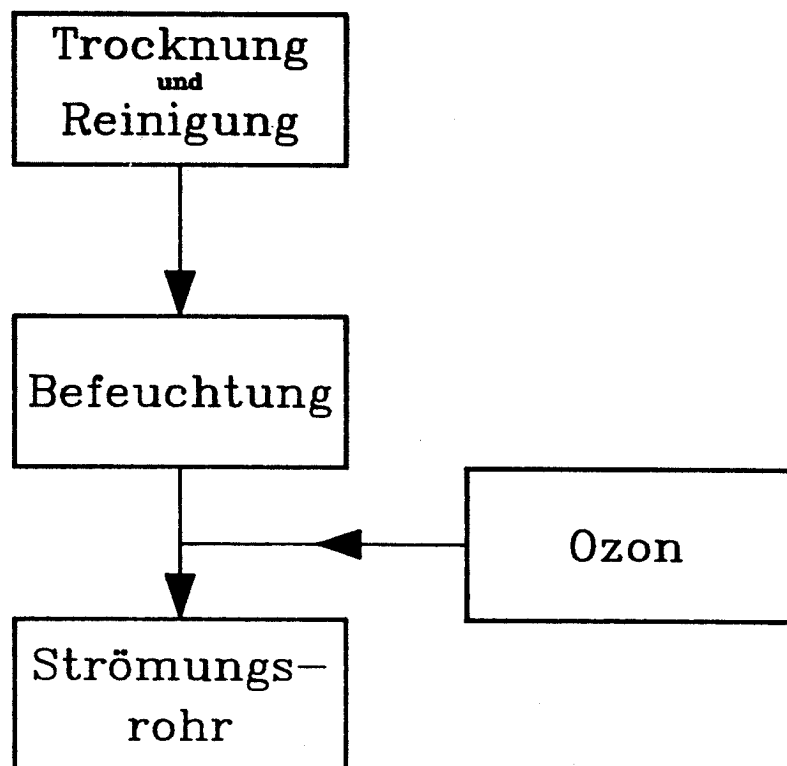


Abb. 9: Blockschaltbild der Versuchsanlage

Jedes der vier Systeme war zur Einstellung bzw. Konstanthaltung der gewünschten Parameter mit regelungs- und meßtechnischen Instrumenten versehen. Die wichtigsten Parameter (Windgeschwindigkeit, Feuchte, Ozonkonzentration, Temperatur) wurden zur Kontrolle auf einem Mehrkanallinienschreiber aufgezeichnet.

4.1.2.1. Reinstluftgewinnung

Die Aufgabe des Reinstluftsystems sollte die Bereitstellung eines sehr sauberen Luftstroms sein, der keine störenden Komponenten wie NO_x oder SO_2 enthielt, sowie frei von Ozon war.

Um die Feuchtigkeit des Luftstromes einstellen zu können, wurde dieser bis auf einen minimalen Wassergehalt ($< 0.5\%$) getrocknet.

Die Anlage ist in Abb. 10 wiedergegeben.

Die Speisung erfolgte über die hausinterne Preßluftver-

sorgung. Der Luftstrom passierte zunächst einen Kondensatabscheider (Öl, Wasser), der zusätzlich mit einer Vordruckregelung ausgestattet war.

Optimale Betriebsbedingungen ergaben sich bei einem Vordruck von 3 bar.

Zur präzisen Einstellung des Luftstromes und damit der Windgeschwindigkeit im Strömungsrohr wurde ein Nadelventil (Leibold, $\dot{V}_{\max} = 2.6 \text{ l/s}$) nachgeschaltet.

Die Abscheidung evtl. verbliebener partikelförmiger Verunreinigungen übernahm ein mit Baumwollwatte locker gepackter zylindrischer Absorber.

Getrocknet wurde der Luftstrom anschließend in einem mit Silica-Gel (Blaugel, Merck Art.Nr. 1925) gefüllten Filterpaket.

Diesem folgte ein weiterer Absorber, der mit Aktivkohle (Merck Art. Nr. 2514, Körnung ca. 1.5 mm) versehen war. Hier wurden an Aktivkohle absorbierbare Gaskomponenten (Stickoxide, Schwefeldioxid) bzw. mit Kohlenstoff reagierende Verbindungen (Ozon) aus dem Gasstrom entfernt.

Abschließend passierte der getrocknete und gereinigte Luftstrom zur Abscheidung von Kohlepartikeln ein weiteres Wattefilter, bevor er in die Befeuchtungsstrecke eintrat.

Ausführung der Absorber :

	Watte	Aktivkohle	Silicagel
Durchmesser	20 cm	20 cm	20 cm
Höhe	40 cm	45 cm	50 cm
Wandstärke	5 mm	3 mm	5 mm
Werkstoff	Plexiglas	VA-Stahl	Plexiglas

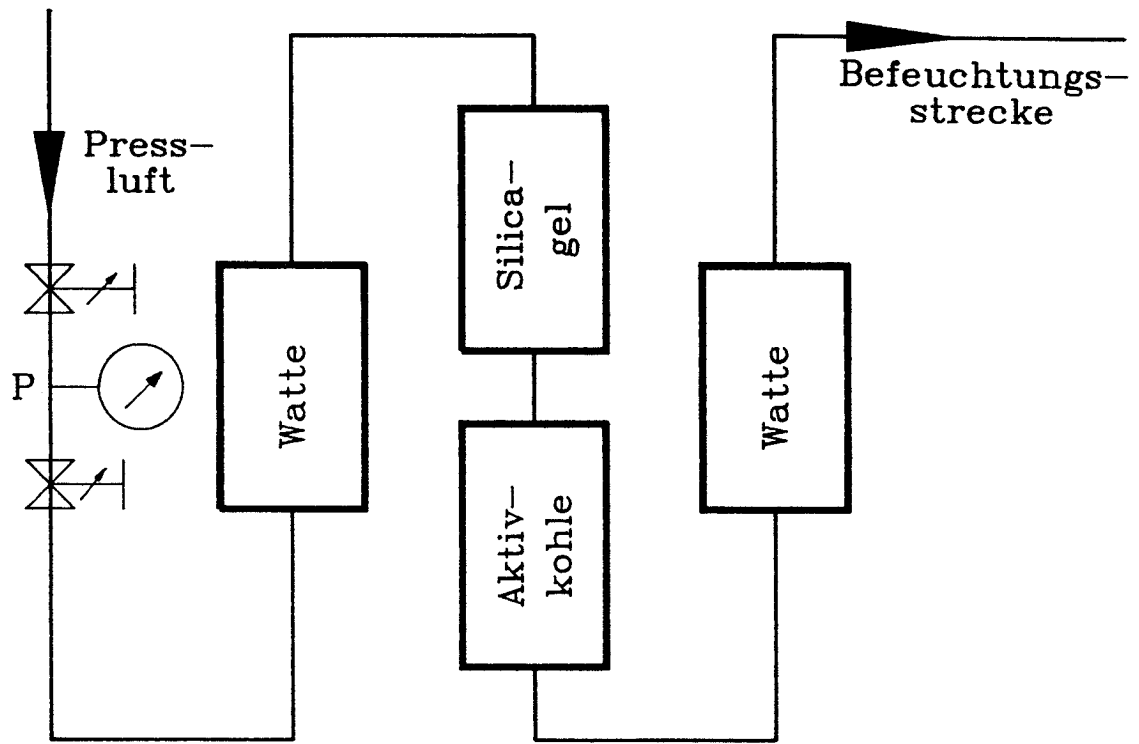


Abb. 10: Ausführung der Reinstluftanlage

4.1.2.2. Befeuchtungsstrecke

In diesem System sollte die für eine Versuchsreihe gewünschte Luftfeuchtigkeit reproduzierbar eingestellt und geregelt werden.

Prinzipiell arbeitete die Befeuchtungsstrecke (Abb. 12) wie folgt :

Der trockene Luftstrom wurde im ersten Schritt bei einer definierten regelbaren Temperatur T_K (Abb. 11) mit Wasserdampf entsprechend der gewünschten Feuchte gesättigt (100% relative Luftfeuchtigkeit). Durch Erwärmung auf Raumtemperatur T_U wurde im 2.Schritt die Feuchte auf das gewünschte Maß reduziert.

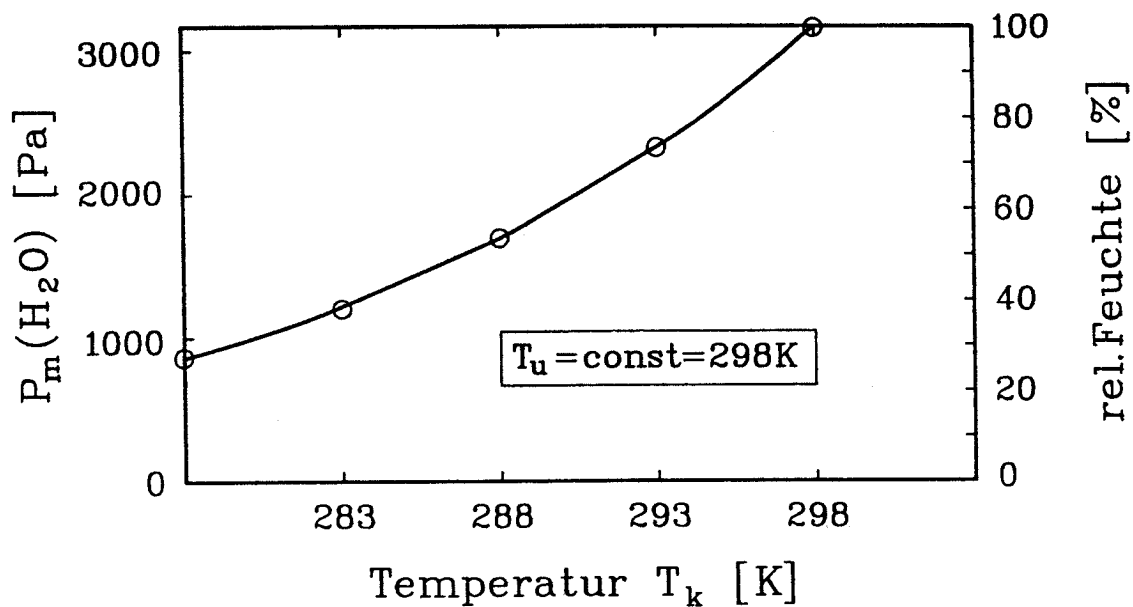


Abb. 11: H_2O -Sättigungspartialdruck P_m bzw. rel. Feuchte als Funktion der einzustellenden Temperatur T_K

Das Herzstück der Apparatur bildete ein "Raschig-Rohr" (Volz et al., 1979).

Es handelt sich dabei um ein zylindrisches Edelstahl-Rohr, welches auf seiner gesamten Länge mit Raschig-Ringen, wie sie auch für Destillationskolonnen benutzt werden, gefüllt ist. Das Rohr wurde mit destilliertem Wasser gefüllt und, waagrecht auf Rollen lagernd, in Rotation versetzt (Umdrehungszahl ca. $3-4 \text{ min}^{-1}$).

Der Vorteil im Vergleich zu den sonst üblichen Waschflaschen besteht in der großen und definierten Oberfläche der Raschig-Ringe, sowie in der Vermeidung von Tröpfchenbildung.

Die das System durchströmende Luft kam dabei in intensiven Kontakt mit dem Wasser und verließ das Raschig-Rohr unter realen Bedingungen mit einer relativen Feuchte von $> 95\%$ bezogen auf die eingestellte Temperatur des Rohres.

Die gesamte beschriebene Apparatur war in einer regelbaren Laborkühltruhe (Vötsch, Arbeitsbereich -80 bis $+160^\circ\text{C}$) untergebracht, in der die aus Abb. 11 bestimmte Temperatur T_K eingestellt und konstant gehalten wurde.

Die Aufwärmung der wasserdampfgesättigten Luft auf Raumtemperatur erfolgte in einem Wärmetauscher, der in ein

temperaturstabilisiertes Wasserbad eingetaucht war.

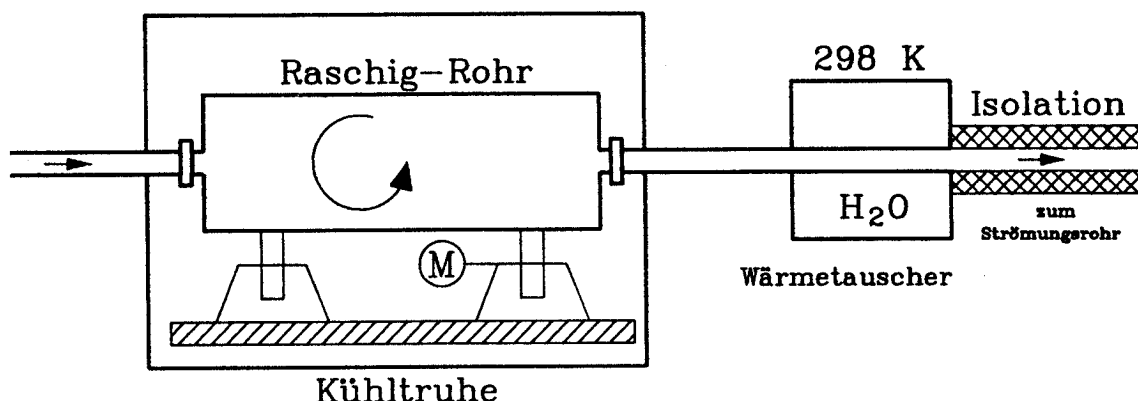


Abb. 12: Befeuchtungsstrecke

Daten zum Raschig-Rohr :

Länge	: 50 cm	Leervolumen	: 15.7 l
Durchmesser	: 20 cm	Nettovolumen	: 9.5 l
Werkstoff	: VA-Stahl	Wasserfüllung	: max. 4 l
Luft-Verweilzeit 5 bis 15 Sekunden (unter Versuchsbedingungen).			

4.1.2.3. Ozongenerator

Der Ozongenerator sollte einen geringen Gasstrom mit relativ hoher und sehr konstanter Ozonkonzentration liefern, der im Strömungsrohr auf die gewünschte Konzentration verdünnt wurde.

Unter Versuchsbedingungen wurden 0.028 bis 0.84 mg Ozon pro Stunde benötigt. Eine UV-Lampe als Ozonquelle kam nicht in Frage, da diese Menge nicht erreicht werden konnte. Daher wurde ein vorhandener Ozongenerator nach dem Prinzip der elektrodenlosen Entladung (Siemens) benutzt, welcher mit Sauerstoff (4N8 = 99.998% O₂) aus einem Druckzylinder gespeist wurde.

Die Hochspannung lieferte eine 24V-Zündspule (Bosch), welche mit einer gepulsten Niederspannung versorgt wurde. Dieser Ozonisator lieferte aber im Bereich, in dem er reproduzierbar arbeitet, zuviel Ozon (> 100 mg/h). Deshalb wurde der ozonhaltige Gasstrom mit zwei Nadel-

ventilen geteilt (s. Abb. 13) und der größte Teil des erzeugten O_2/O_3 -Gemisches ($> 90\%$) verworfen (Abzug). Der verbleibende Gasstrom (ca. $0.5-1 \text{ ml/min}$) wurde zur besseren Handhabung zunächst mit synthetischer Luft aus einem weiteren Druckzylinder vorverdünnt (50 ml/min) und dann ins Strömungsrohr eingeleitet.

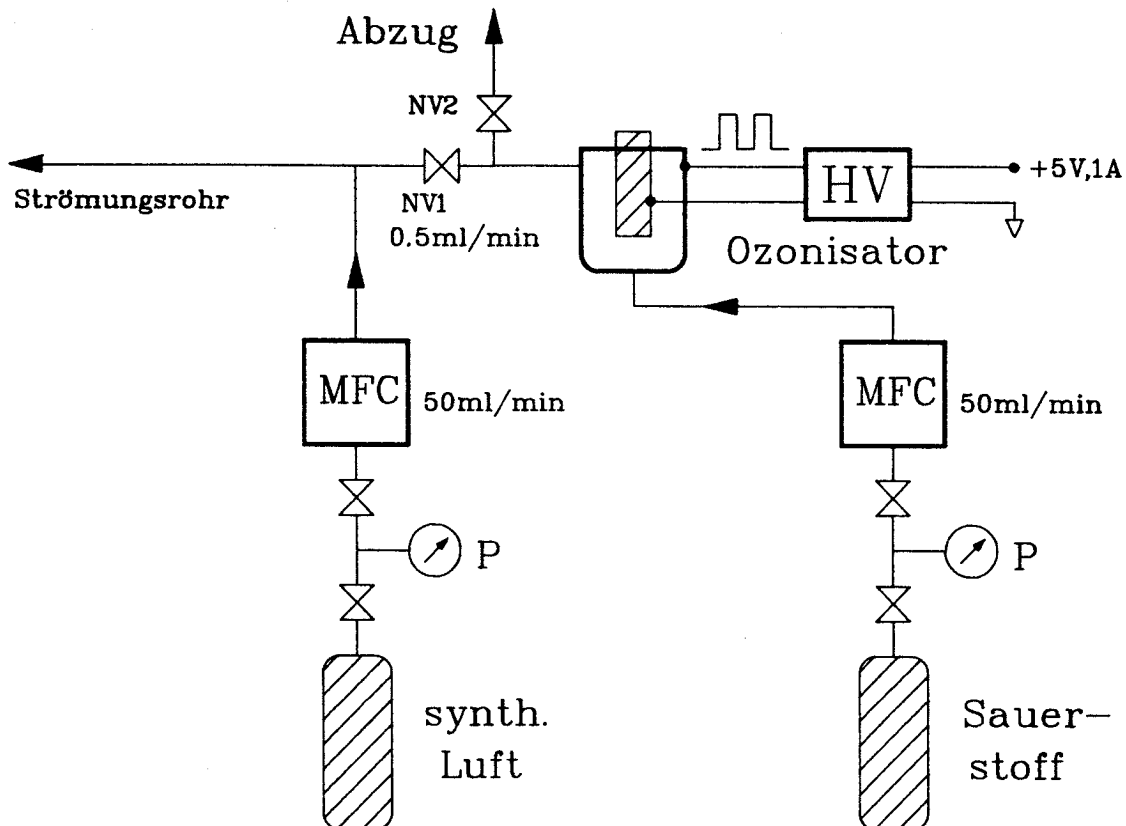


Abb. 13: Ozongenerator

Die O_3 -Konzentration im Strömungsrohr wurde über das Verhältnis der beiden Nadelventile NV1 und NV2 eingestellt.

Alle Gasleitungen bestanden aus 6mm Teflonschlauch. Die Regelung der Gasströme wurde mit thermischen Mass-Flow-Controllern (MFC; Brooks 5850TR) durchgeführt (s. Kapitel 4.1.3).

Mit diesem Aufbau sowie dem unten beschriebenen Mischsystem war es möglich, im Strömungsrohr die Ozonkonzentration im Bereich von $10-100 \text{ ppb}$ einzustellen und für mehrere Tage innerhalb von $\pm 1 \text{ ppb}$ konstant zu halten.

4.1.2.4. Strömungsrohr

Das Strömungsrohr ist in Abb. 14 dargestellt.

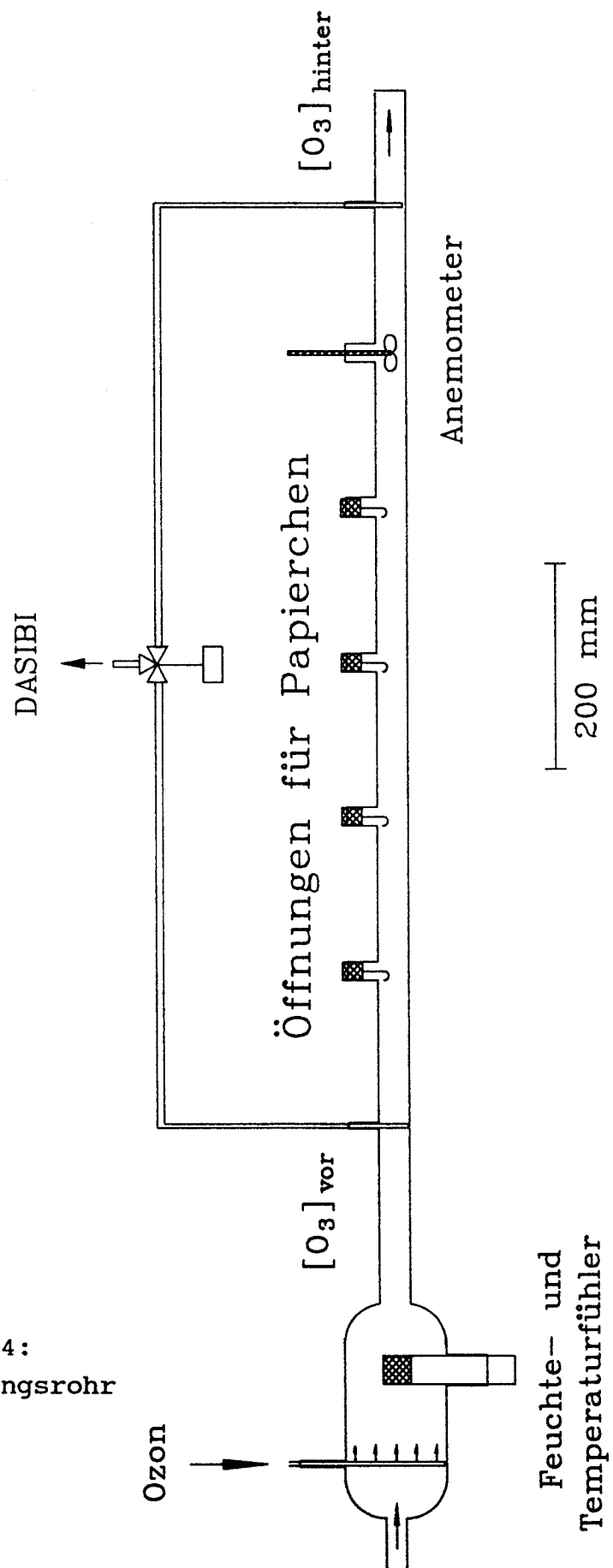


Abb. 14:
Strömungsrohr

Es bestand aus einem 1.4 m langen Pyrexrohr mit 30 mm Innendurchmesser, welches mit 4 Stutzen zur Einbringung der Schönbeinpapierchen versehen war. Ein weiterer Stutzen diente der Aufnahme eines Anemometers (s. Kapitel 4.1.3). Die Papierchen wurden an mit Edelstahllösen versehenen PE-Stopfen frei im Rohr aufgehängt. Am vorderen Ende des Rohres war eine Mischkammer von 100 mm Durchmesser angeblasen, in die das Ozon eingeleitet wurde. Außerdem wurde dort die Feuchte- und Temperaturmessung (s. Kapitel 4.1.3) durchgeführt. Die ozonhaltige Luft wurde durch einen Teflonschlauch (6mm Durchmesser) eingeblasen. Um eine möglichst homogene Verteilung des Ozons zu erreichen, war der Schlauch am unteren Ende mit einem Silikonstopfen verschlossen und besaß je 5 Bohrungen von 1 mm Durchmesser an jeder Seite. Diese Konstruktion war notwendig, da durch Variation des Meßortes über den Rohrdurchmesser vor allem bei laminarer Strömung ($Re < 2300$, vgl. Abb. 15) ein Ozonprofil im Strömungsrohr beobachtet werden konnte.

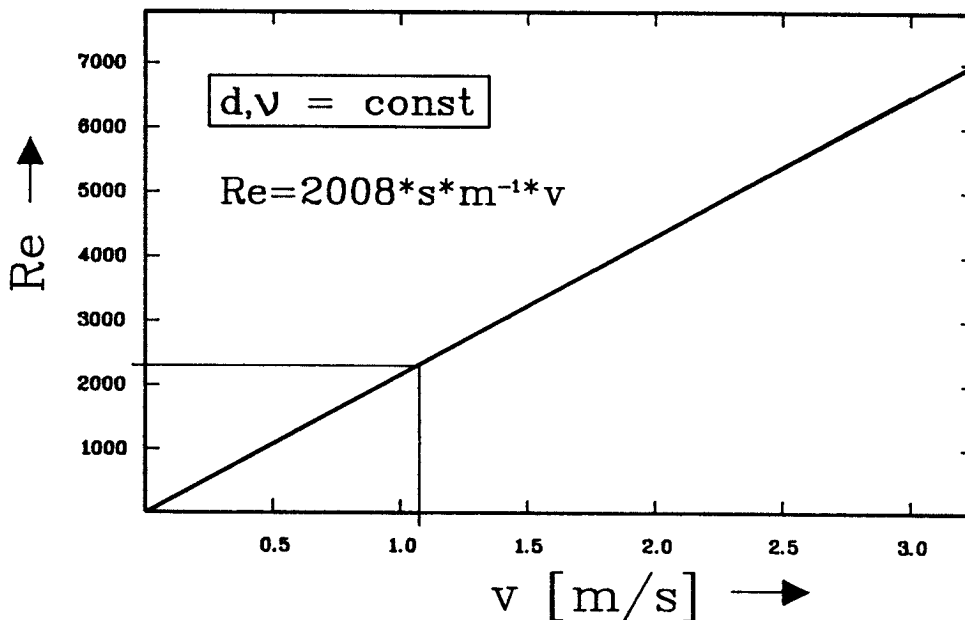


Abb. 15: Re als Funktion der Windgeschwindigkeit im Strömungsrohr

Im laminaren Strömungsfall (Abb. 16) ist das Strömungsprofil parabolisch, die maximale Strömungsgeschwindigkeit, die in der Mitte des Rohres herrscht, beträgt das Doppelte der mittleren Geschwindigkeit. Die Bahnen benachbarter Gasteilchen unterscheiden sich nur wenig, Durchmischung findet nur durch molekulare Diffusion

statt.

Im turbulenten Fall (Abb. 16) bewegen sich die Gasteilchen ungeordnet, auch in radialer Richtung, wodurch eine gute Vermischung erfolgt. Die Geschwindigkeit ist im Prinzip über den gesamten Rohrquerschnitt konstant. Die laminare Grenzschicht δ ist auf einen engen Bereich an der Wandung begrenzt.

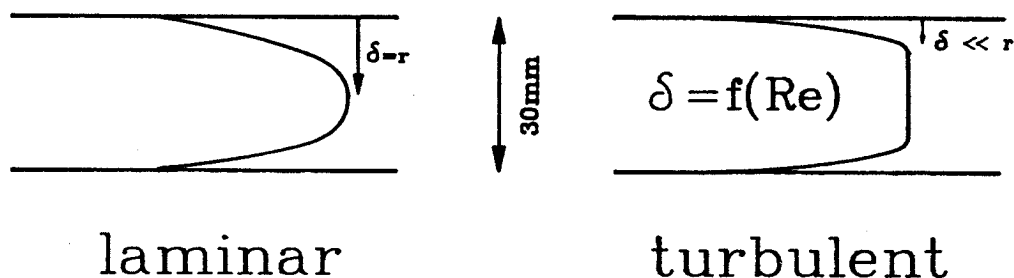


Abb. 16: Strömungsprofile

Die Messung der Ozonkonzentration wurde vor und hinter den vier Schönbeinpapierchen durchgeführt, um die verbrauchte O_3 -Menge zu bestimmen.

Mit einem Teflon-Dreiwege-Magnetventil, welches von einem Impulsgeber (Kuhnke Kuax-Control 61.000) gesteuert wurde, konnte die Ozonmessung in regelmäßigen Abständen (15 min) vom Meßort VOR auf HINTER umgeschaltet werden. Die Teflonschläuche waren wie bei der Ozonzuführung mit seitlichen Bohrungen versehen, um eine repräsentative Messung der mittleren Ozonkonzentration im Rohr zu gewährleisten.

4.1.3. Meß-/Regelungs-/Steuertechnik

- Feuchte und Temperatur

Die kombinierte Messung dieser Parameter wurde mit einem kommerziellen Gerät (Modell HTR, Rotronic) durchgeführt. Innerhalb einer von einem Metallsinterkörper geschützten Meßspitze befinden sich ein Thermistor zur Temperaturmessung sowie ein Kondensator, dessen Kapazität von der Luftfeuchtigkeit abhängt. Die notwendige Umformung und

Linearisierung der Meßsignale ist im Sensor eingebaut.

Ausgänge : Feuchte : 0-1 V = 0-100 % r.F.
 Temperatur : 0-1 V = 0-100 °C

Das Gerät war werksseitig geeicht, die Eichung wurde in regelmäßigen Abständen an drei Meßpunkten mit folgenden Feuchtenormallösungen überprüft (konstanter H₂O-Partialdruck über gesättigten Salzlösungen mit Bodensatz) (Römp, 1979):

97.2 % r.F.	:	K ₂ SO ₄	} (T=const=293 K)
79.0 % r.F.	:	NH ₄ Cl	
13.4 % r.F.	:	LiCl	

- Windgeschwindigkeit

Hierfür wurde das Gerät EXACT-mikro-ASD-G der Firma Höntzsch Instruments eingesetzt, welches im Bereich $v = 0$ bis 20 m/s arbeitet (Ansprechempfindlichkeit 0.6 m/s).

Die Meßsonde enthält ein Flügelrad, dessen Umdrehungszahl sich direkt proportional zur Windgeschwindigkeit verhält. In einer Induktionsspule wird dadurch eine Spannung induziert, die von einer Elektronik weiter verarbeitet wird.

Ausgang : digital : BCD codiert, 12 bit
 analog : 0-10 V = 0-20 m/s

Die Messung kleiner Windgeschwindigkeiten ($v=0.5$ m/s) wurde über den Volumenstrom ($\dot{V}$) nach der Kontinuitätsgleichung $v = \dot{V} / A$ vorgenommen. $\dot{V}$ wurde mit einem thermischen Mass-Flow-Meter (Brooks 5811, Arbeitsbereich 0-100 l/min) bestimmt; A ist der Rohrquerschnitt.

Mit diesen beiden Verfahren konnten die für die Versuche gewünschten Windgeschwindigkeiten von 0.5, 1.6 und 3.0 m/s mit einer Genauigkeit von $\pm 2.5\%$ eingestellt werden.

- Ozonkonzentration

Es wurde ein Ozonanalysator 1008-AH der Firma Dasibi Environmental Corp. verwendet. Er arbeitet nach dem Prinzip der UV-Absorption und ist in Kapitel 3.2 detailliert beschrieben.

- Durchfluß

Die Messung und Regelung von Volumenströmen wurde mit thermischen Mass-Flow-Metern bzw. -Controllern durchgeführt.

Legt man ideales Verhalten der Gase zu Grunde, arbeiten diese Geräte unabhängig von Druck und Temperatur. Den Massendurchfluß erhält man aus der Temperaturdifferenz zweier Sensoren, die im gleichen Abstand vor und hinter einer Heizwicklung angebracht sind (Abb. 17), welche den Gasstrom gleichmäßig erwärmt. Die innere Energie (u) des idealen Gases kann sich nur durch Aufnahme oder Abgabe von Wärme (q) aus bzw. an die Umgebung ändern, so daß $u=q$ gesetzt werden kann (1. Hauptsatz der Thermodynamik). Für die spezifische Wärme c_p des Gases bei konstantem Druck gilt die Gleichung (31) (Brdicka, 1965) :

$$(31) \quad c_p = \left(\frac{q}{m * \Delta T} \right)_{p=\text{const}}$$

Umgeformt und nach der Zeit differenziert (32) ergibt sich der Zusammenhang zwischen Heizleistung (dq/dt) und Massefluß (dm/dt) :

$$(32) \quad \frac{dq}{dt} = c_p * \Delta T * \frac{dm}{dt}$$

Bei konstanter Heizleistung ist somit der Massefluß des Gases direkt der gemessenen Temperaturdifferenz proportional.

Die Geräte sind werksseitig für die entsprechende Gasart (hier Sauerstoff und Luft) geeicht und liefern als Meßgröße den Gasfluß in Normalmilliliter pro Minute.

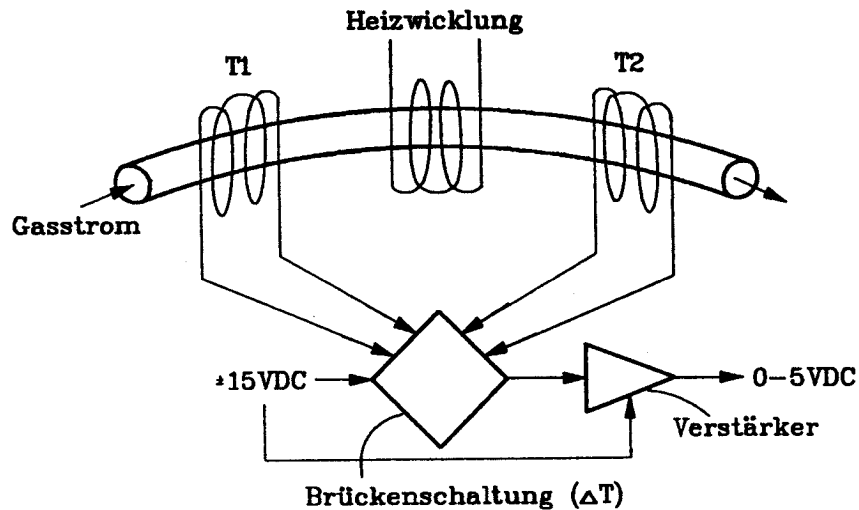


Abb. 17: Prinzip der Massendurchflußmessung (Brooks)

Es wurden folgende Typen eingesetzt :

Brooks 5085 TR	(0-1000 ml/min)	: Sauerstoff-Regelung
Brooks 5085 TR	(0- 200 ml/min)	: synthetische Luft
Brooks 5811	(0- 100 l/min)	: Windgeschwindigkeit

- Magnetventil-Impulsgeber

Das Umschalten des Teflon-Dreiwege-Magnetventils (vgl. Abb. 14) wurde mit einem KUHNKE Kuax-Control 61.000 Steuergerät vorgenommen (8 Ausgänge zu je 24V, max 0.5A), welches so programmiert war, daß das Magnetventil in Abständen von 15 Minuten umschaltete.

4.2. Versuchsdurchführung

4.2.1. Versuchsbeschreibung

Aufgrund theoretischer Überlegungen sowie einiger Vorversuche wurden folgende Versuchsreihen ausgewählt:

Ozonkonzentration	:	10, 30, 50 ppb
Windgeschwindigkeit	:	0.5, 1.6, 3.0 m/s
relative Feuchte	:	30, 50, 65, 80 %.

Die Variation der Parameter wurde so gewählt, daß möglichst der gesamte bei den historischen Messungen aufgetretene Bereich abgedeckt wurde. Feuchten von > 80% ließen sich mit dieser Apparatur nicht reproduzierbar genug einstellen.

Es wurden dann für jede Kombination der o.g. Parameter Zeitreihen durchgeführt, indem die vier vorderen Stutzen des Strömungsrohres mit den oben beschriebenen Schönbeinpapierchen bestückt wurden. Diese wurden so ausgerichtet, daß ein Kontakt zur umgebenden Glaswand nicht zustande kam.

Die Expositionszeit der Schönbeinpapierchen betrug dabei 5min, 10min, 20min, 40min, 80min, 160min sowie 320 min. Über Nacht durchgeführte Versuche dauerten ca. 15 bis 17 Stunden (900-1020 Minuten).

Nach Ablauf der Versuchszeit wurden die Papierchen aus dem Strömungsrohr entfernt, sofort mit destilliertem Wasser befeuchtet und die Farbintensität mit der in Abb. 6 wiedergegebenen Farbskala verglichen und festgehalten.

Die Variation der Parameter erfolgte nach folgendem Schema, das entsprechend ihrer Equilibrierungszeiten optimiert war :

1. Zeitversuche bei einer bestimmten Ozonkonzentration (10, 30, 50 ppb) bei konstanter Feuchte und Windgeschwindigkeit,

2. Einstellung einer anderen Windgeschwindigkeit (0.5, 1.6, 3.0 m/s) und Wiederholung von Punkt 1,
3. Einstellung einer anderen Luftfeuchtigkeit (30, 50, 65, 80%) und Wiederholung von Punkt 1 und 2.

Das experimentelle Programm umfaßte demnach theoretisch 36 Versuchsreihen. Die Messungen bei 30% r.F. konnten jedoch auf eine Serie reduziert werden, so daß sich die Untersuchungen effektiv auf 28 verschiedene atmosphärische Bedingungen erstreckten.

4.2.2. Meßergebnisse

Die Meßergebnisse aus den beschriebenen 27 Versuchsserien sind in den folgenden Abbildungen graphisch wiedergegeben (Abb. 18 bis 26). Es ist darin die ermittelte Schönbein-Nummer (Ordinate) gegen die jeweilige Versuchsdauer in Minuten (Abszisse, logar. Einteilung) aufgetragen.

Die Versuche bei einer konstanten Feuchte und einer konstanten Windgeschwindigkeit für drei verschiedene Ozonkonzentrationen wurden in einer Abbildung zusammengefaßt (● = 50 ppb O₃ , ▲ = 30 ppb O₃ , ■ = 10 ppb O₃)

Graphisch nicht dargestellt sind die Experimente bei einer Luftfeuchtigkeit von 30%, bei der die Blaufärbung der Papierchen nicht mehr ausgewertet werden konnte. Selbst unter den extremsten Versuchsbedingungen wurde keine Färbung beobachtet, die über die Schönbein-Nummer 1 hinausging.

Auffallend ist die phänomenologische Ähnlichkeit der abgebildeten Graphen, wobei die Abfolge der drei Kurven unabhängig von Feuchte oder Windgeschwindigkeit ist :

Die höchsten Schönbein-Nummern werden durchweg bei der größten Ozonkonzentration von 50ppb beobachtet, die niedrigsten bei der kleinsten Ozonkonzentration von 10ppb. Jeweils dazwischen liegt die Kurve für [O₃] = 30ppb.

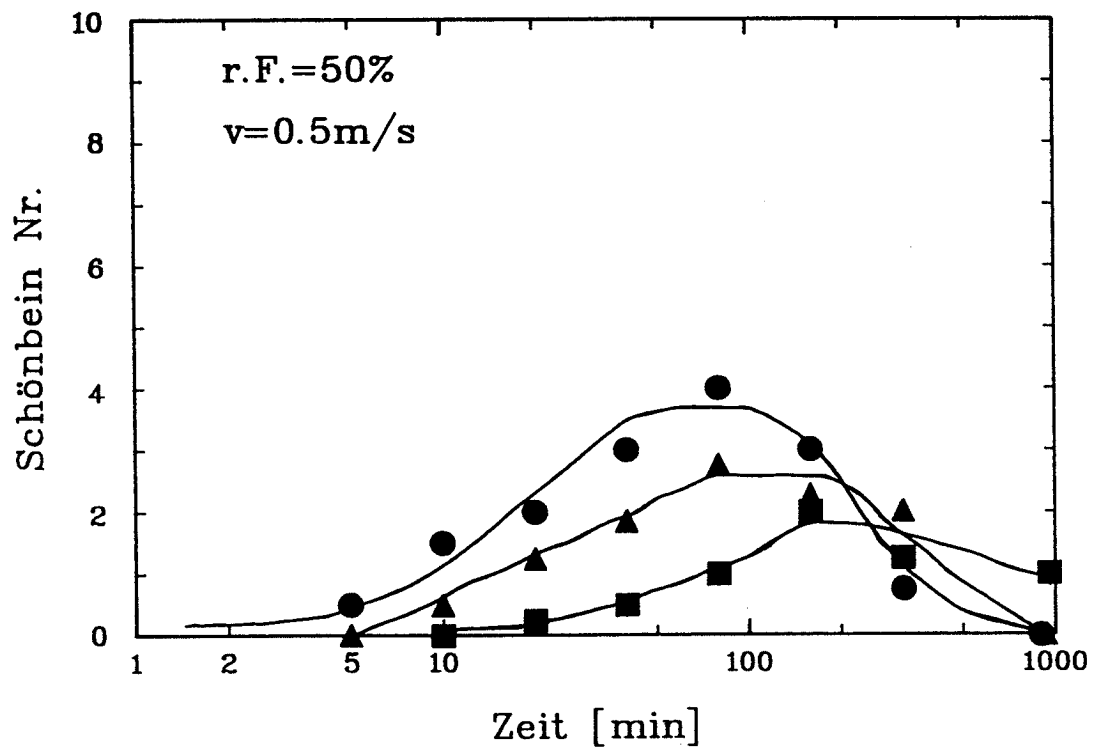


Abb. 18: Ergebnisse der Zeitreihen (Versuche 1-3)

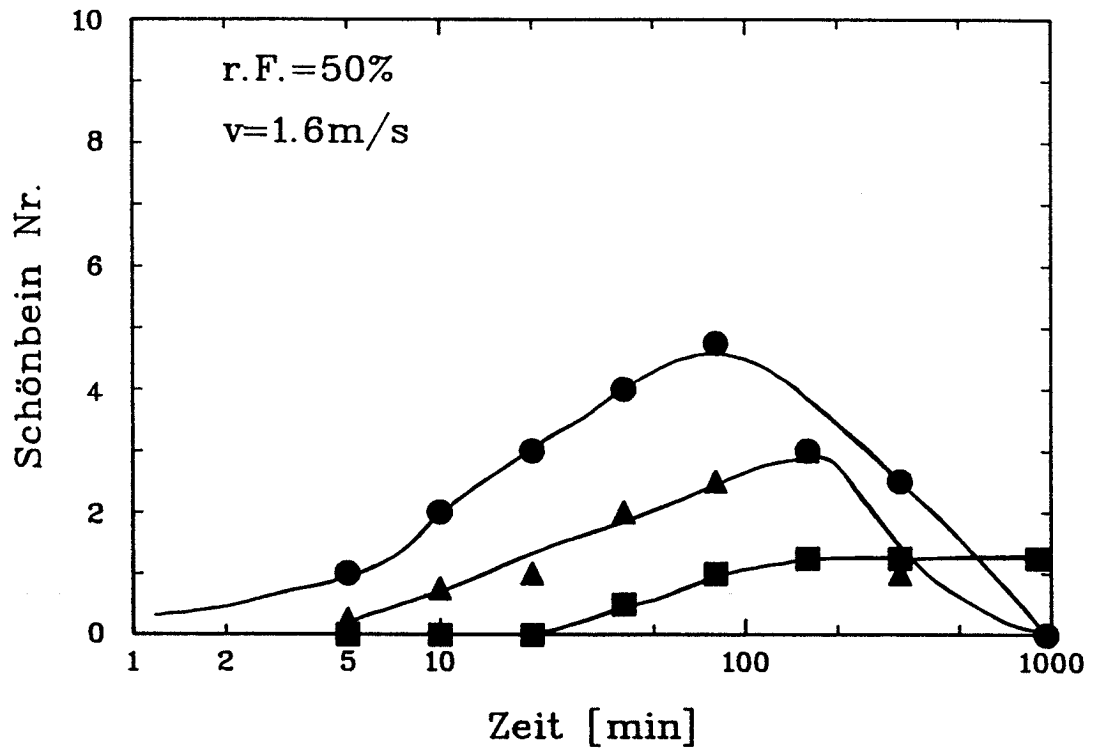


Abb. 19: Ergebnisse der Zeitreihen (Versuche 4-6)

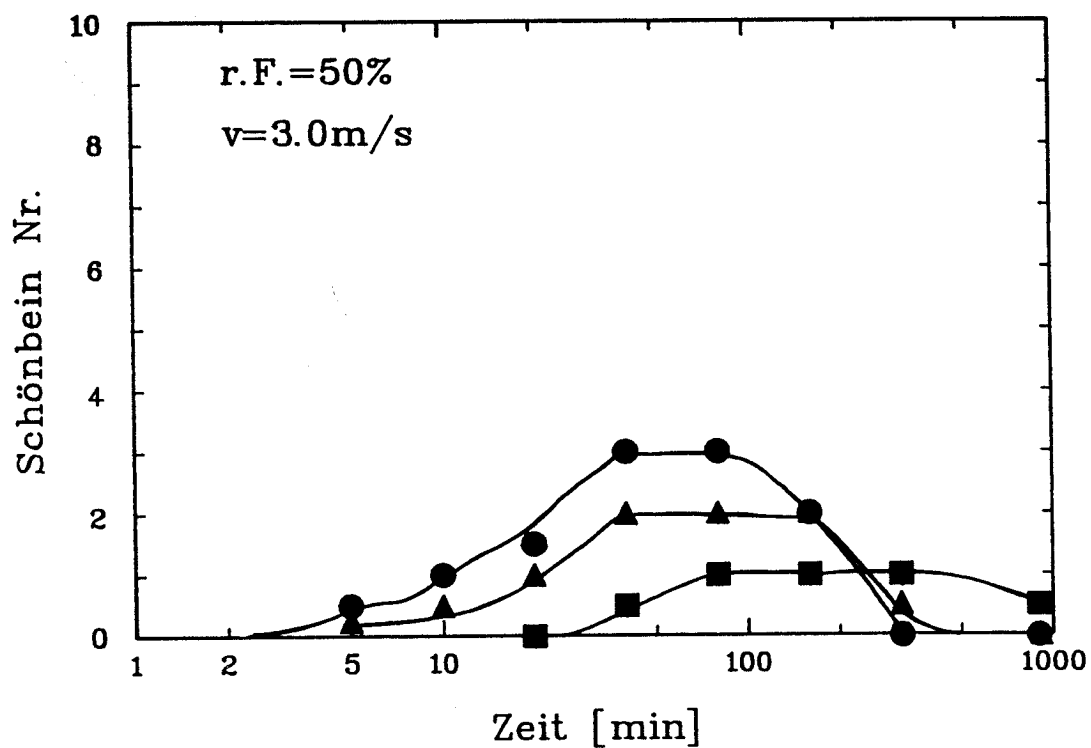


Abb. 20: Ergebnisse der Zeitreihen (Versuche 7-9)

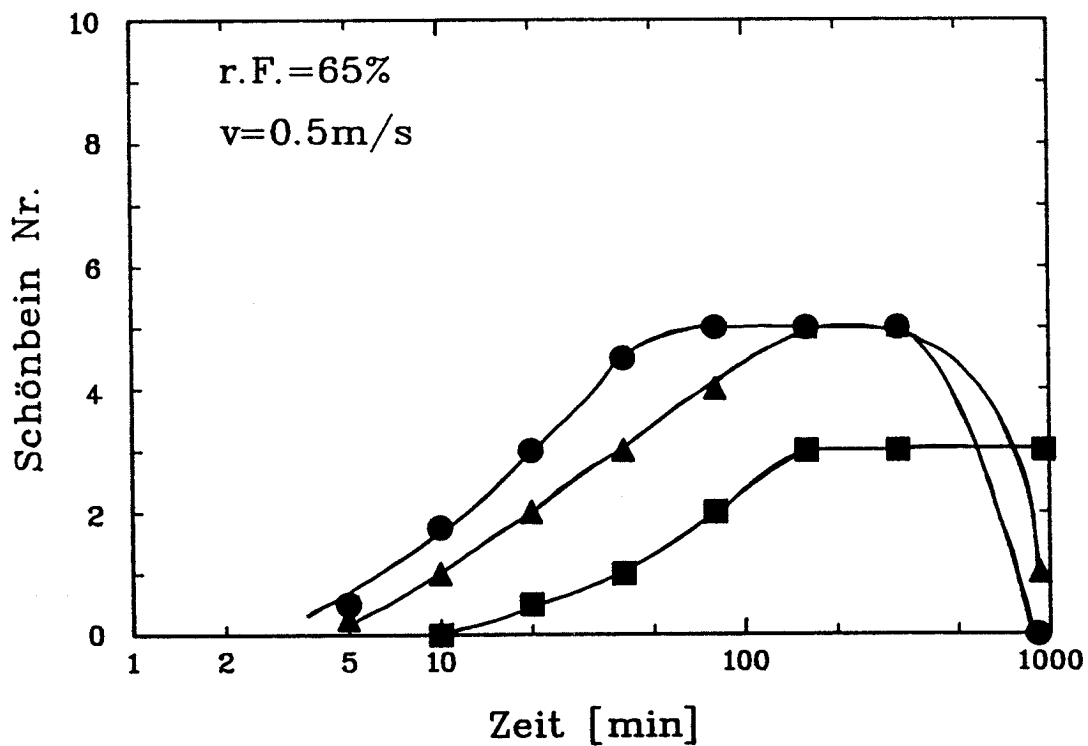


Abb. 21: Ergebnisse der Zeitreihen (Versuche 10-12)

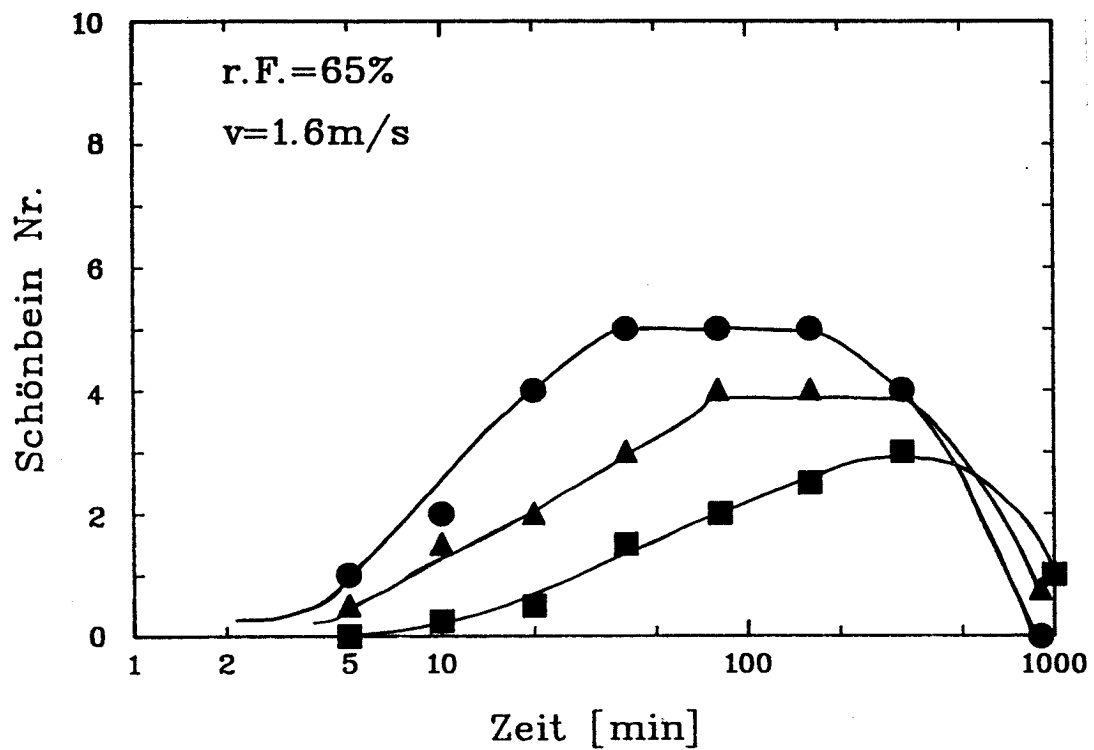


Abb. 22: Ergebnisse der Zeitreihen (Versuche 13-15)

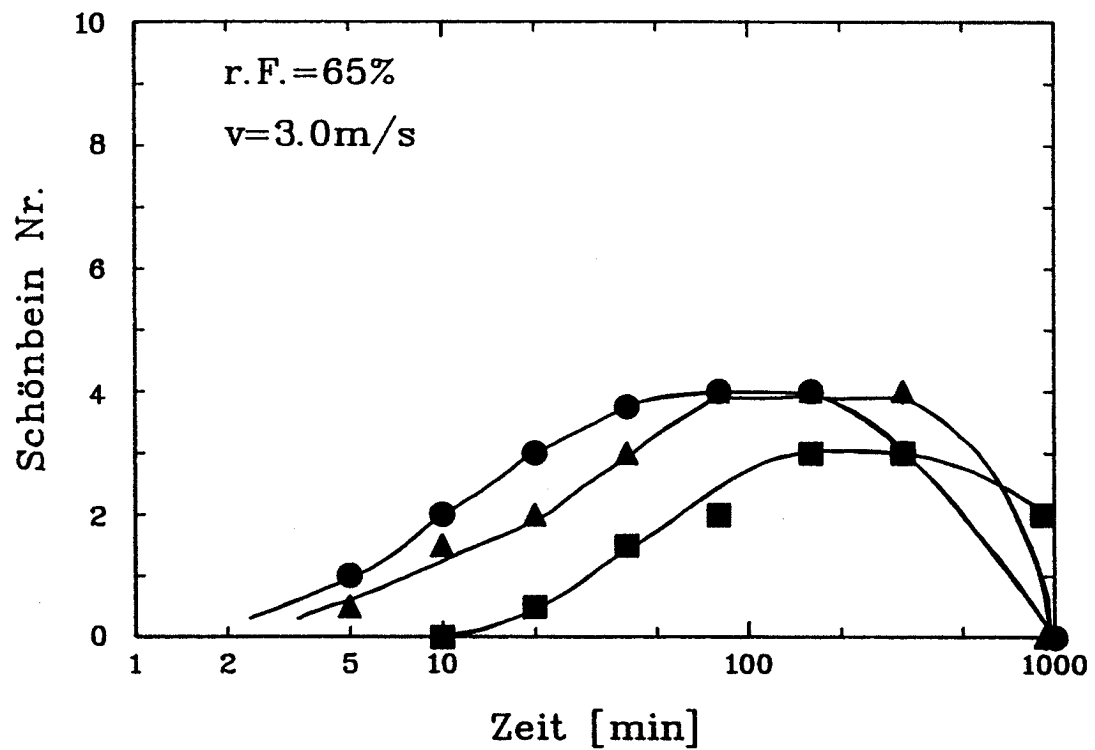


Abb. 23: Ergebnisse der Zeitreihen (Versuche 16-18)

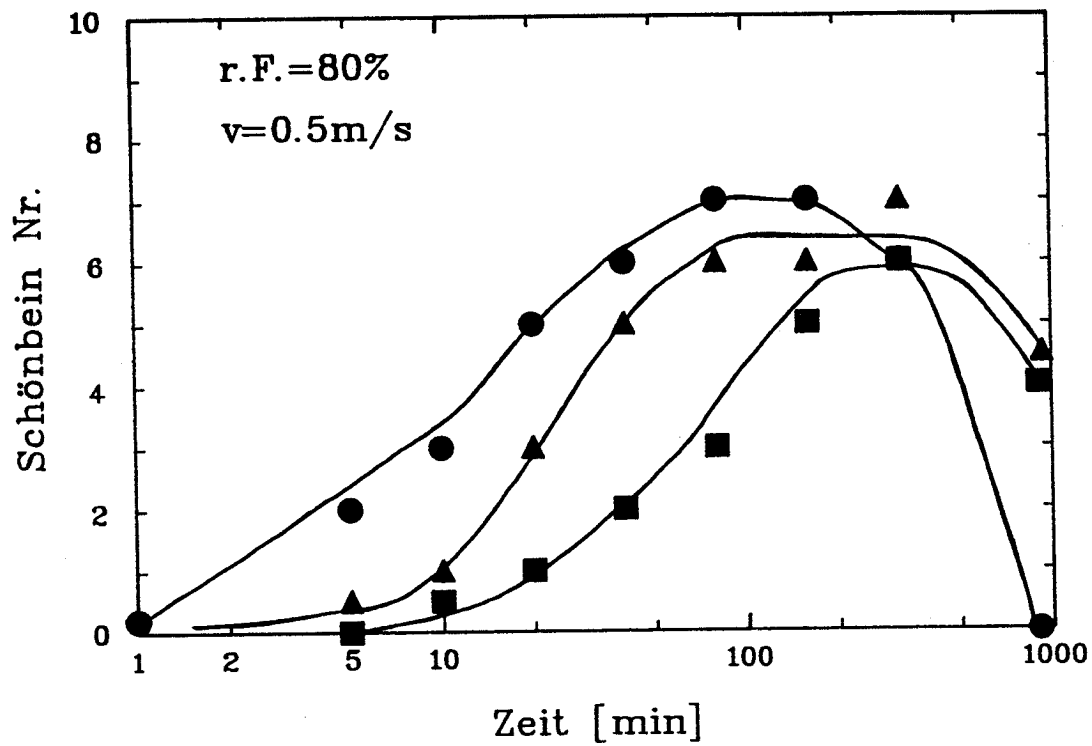


Abb. 24: Ergebnisse der Zeitreihen (Versuche 19-21)

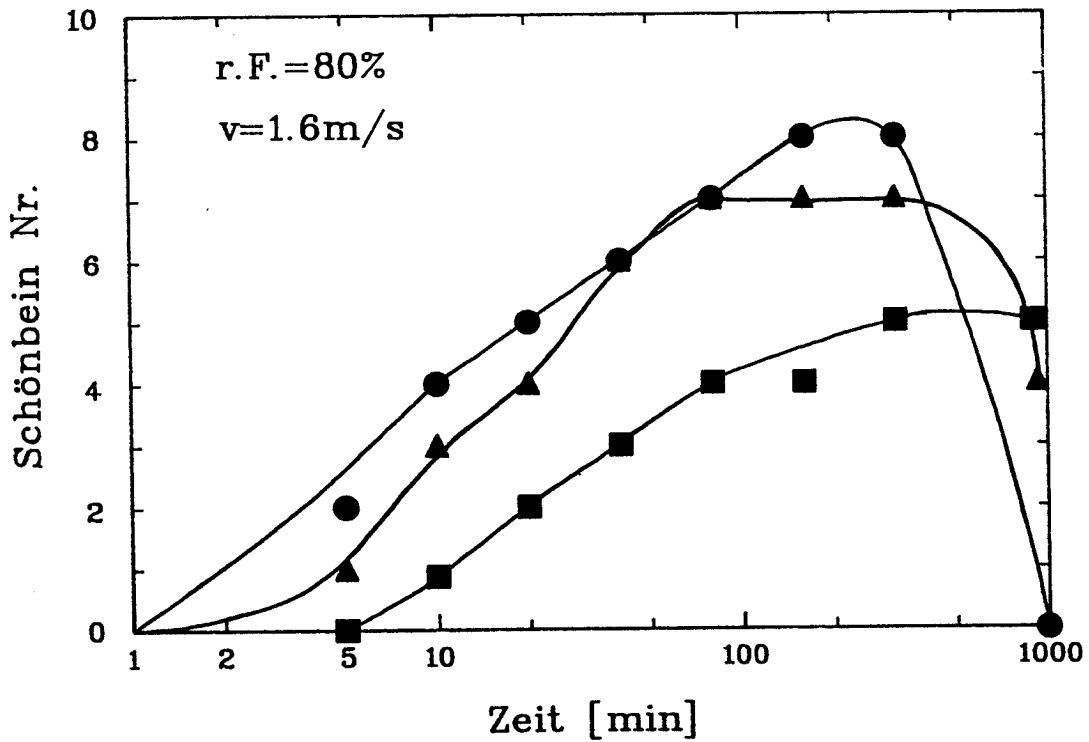


Abb. 25 : Ergebnisse der Zeitreihen (Versuche 22-24)

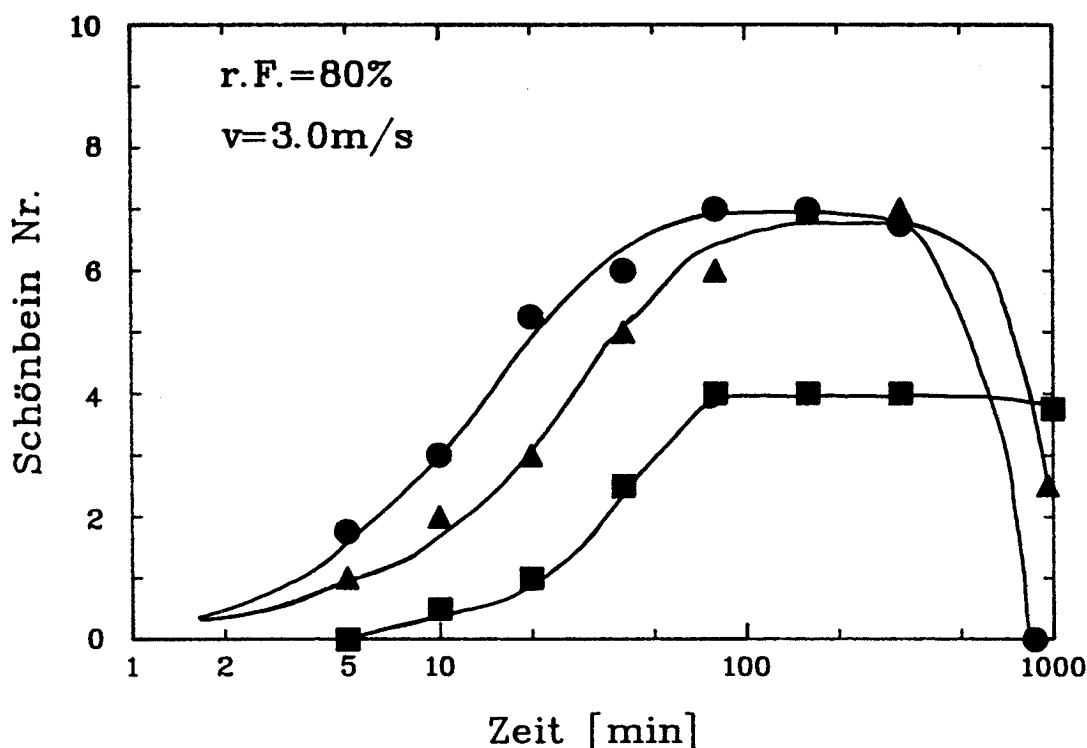


Abb. 26: Ergebnisse der Zeitreihen (Versuche 25-27)

Der Wert der Schönbein-Nummer steigt zunächst mit der Zeit, je nach Ozonkonzentration und Feuchte, mehr oder weniger stark an und erreicht nach ca. 80 bis 100 Minuten einen Sättigungswert, über den die Intensität der Blaufärbung unter konstanten Versuchsbedingungen nicht hinausgeht und der für eine gewisse unterschiedliche Zeit konstant bleibt (Plateau). Danach nimmt die Schönbein-Nummer mit der Zeit ab, und zwar umso schneller, je höher die Ozonkonzentration im Experiment war.

Bei $[O_3] = 50$ ppb wird durchgehend sehr rasch der Nullpunkt erreicht, bei $[O_3] = 30$ ppb ist z.T. auch noch nach 1000 Minuten eine Färbung vorhanden, bei $[O_3] = 10$ ppb erstreckt sich das Sättigungsplateau meist noch bis in den Bereich um 1000 Minuten. Fällt die Kurve hier ab, so liegt der letzte gemessene Wert nicht mehr als eine Schönbein-Nummer unterhalb des Sättigungswertes.

Wie längere Versuche zeigten, erreicht die Kurve auch bei 10 ppb erneut den Nullpunkt, jedoch sind dafür 40 bis 60 Stunden (2400-3600 Minuten) erforderlich. Aus Zeitgründen konnten in diesem Bereich nur einige orientierende Experimente vorgenommen werden (Versuche Nr. 1, 10, 19, 25).

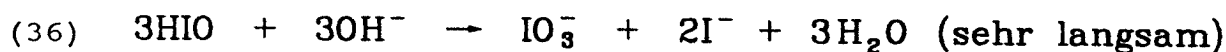
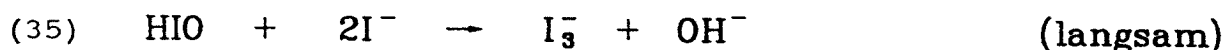
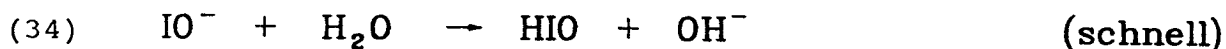
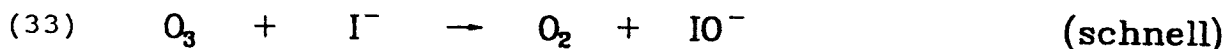
Aus den Abbildungen läßt sich auch der Einfluß der Feuchte erkennen. Für eine bestimmte Ozonkonzentration erhält man die intensivste Färbung stets bei der höchsten Feuchte.

Bei allen Versuchen wurde die Ozonkonzentration vor und hinter den vier Papierchen im Strömungsrohr gemessen (vgl. Abb. 14). Je nach Versuchsbedingungen wurde am Meßort HINTER z.T. eine erheblich (maximal 12 bis 15 ppb) niedrigere O_3 -Konzentration gemessen, als am Meßort VOR. Die Papierchen entfernen also eine signifikante Ozonmenge aus dem Gasstrom. Diese Differenz verringerte sich während der Versuche mit einer Zeitkonstanten von ca. 9 bis 11 Stunden, also deutlich langsamer als die Zeitkonstante für das Erreichen des Sättigungswertes der Papierchen (20-100 Minuten).

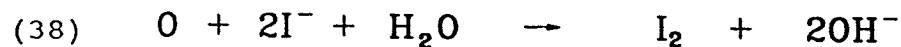
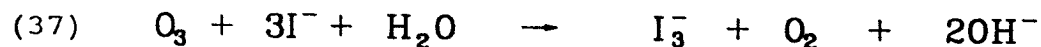
5. AUSWERTUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

5.1. Reaktionsmechanismus

Für die Oxidation des Iodids auf den Papierchen wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen (33-36) (Kirk-Othmer, 1967) :



Die Gesamtreaktion kann dann gemäß (37) oder (38) formuliert werden :



Anhand der graphischen Darstellung der Meßergebnisse wurde gezeigt, daß die Blaufärbung mit zunehmender Ozonkonzentration ansteigt (Kapitel 4.2.2). Die Anfangssteigung kann bei logarithmischer Einteilung der Abszisse als linear angesehen werden.

Die Oxidation des Iodids auf den Papierchen (33) kann nur ablaufen, wenn auch Ozon vorhanden ist. Steigt das Angebot an Oxidationsmittel durch Erhöhung der Konzentration, wird mehr Iod in derselben Zeiteinheit gebildet (35) wodurch schließlich der Farbton bestimmt wird.

Beim Vergleich der Abbildungen 18 bis 26 untereinander ist zu erkennen, daß die gleiche Proportionalität auch in Bezug auf die relative Luftfeuchtigkeit besteht:

Für die Konsekutivreaktion (34) ist Wasser als Reaktionspartner zwingend notwendig, d.h. auch sie läuft umso schneller ab, je höher das Angebot an Wasser auf den

Papierchen ist, welches wiederum durch die relative Luftfeuchtigkeit bestimmt wird.

Diese Beobachtungen können durchaus als Bestätigung für den zitierten Reaktionsmechanismus herangezogen werden.

Ein Einfluß der Windgeschwindigkeit ist zu erwarten, da für die Reaktion (33) prinzipiell nicht die Ozonkonzentration in der Atmosphäre entscheidend ist, sondern diejenige unmittelbar an oder auf der Oberfläche des Papierchens.

Wie unten gezeigt wird, erhält man bei einer Analyse in Bezug auf die Windgeschwindigkeit jedoch nur geringe und unsystematische Abhängigkeiten.

Denkbar wäre, daß sich hierin bereits die Unsicherheit der Schönbein-Methode, der Meßfehler und die Reproduzierbarkeit der Experimente, die sich über einen Zeitraum von 12 Wochen erstreckten, widerspiegeln. In erster Näherung ist kein Einfluß der Windgeschwindigkeit zu finden.

Daraus läßt sich schließen, daß der Haupttransferwiderstand nicht in der Gasphase, d.h. in der Diffusion und im konvektiven Stofftransport des Ozons an das Papierchen, sondern im Papierchen selber (z.B. in den chemischen Reaktionen) liegt. Hierbei spielt möglicherweise auch die relative Feuchte noch eine Rolle, da bei höherem Wasserangebot ein Quellen der Stärke stattfindet. Dadurch wäre die Diffusion von Ozon und Iodid auf den Papierchen und eine Reaktion in homogener Phase wesentlich erleichtert.

5.2. Empfindlichkeit der Schönbeinpapierchen

5.2.1. Ozon

Eine Beziehung für die Steigung des linearen Anfangsteils der Kurven in den Abb. 18-26, kann aus reaktionskinetischen Überlegungen aus (33) abgeleitet werden (39). Es gilt :

$$(39) \quad \frac{dSch}{dt} = k * [O_3]_L * [I^-]_P$$

$dSch/dt$ = Steigung des linearen Anfangsteils

$[O_3]_L$ = Ozonkonzentration in der Luft

$[I^-]_P$ = Iodidkonzentration auf den Papierchen

k = Geschwindigkeitskonstante

Zu Beginn des Experiments ist die Iodidkonzentration sehr viel größer als $[O_3]_L$ (40)

$$(40) \quad [I^-]_P \gg [O_3]_L$$

so daß sie sich praktisch nicht verändert und in die Geschwindigkeitskonstante k einbezogen werden kann (41) :

$$(41) \quad \frac{dSch}{dt} = a * [O_3]_L$$

$$a = k * [I^-]_P$$

Die Reaktion ist somit pseudo-erster Ordnung, wobei a eine Funktion der Feuchte und unter Umständen auch der Windgeschwindigkeit ist (42).

$$(42) \quad a = f (r.F. , v)$$

In den Abb. 27 bis 29 ist die Steigung des linearen Anfangsteil der Kurven der Meßergebnisse ($dSch/dt$) gegen die Ozonkonzentration aufgetragen. Die verschiedenen Windgeschwindigkeiten sind jeweils in einer Abbildung zusammengefaßt.

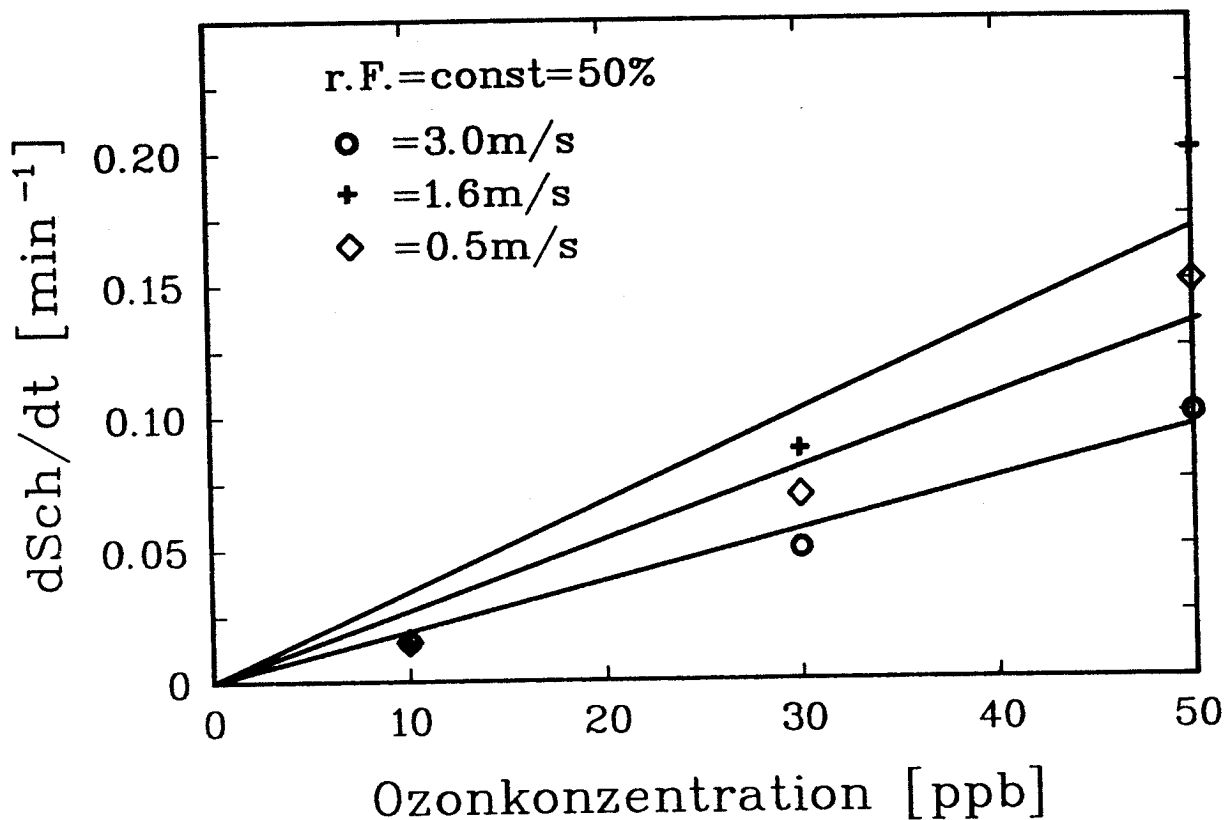


Abb. 27: Empfindlichkeit der Schönbein-Methode bei 50 % Luftfeuchte

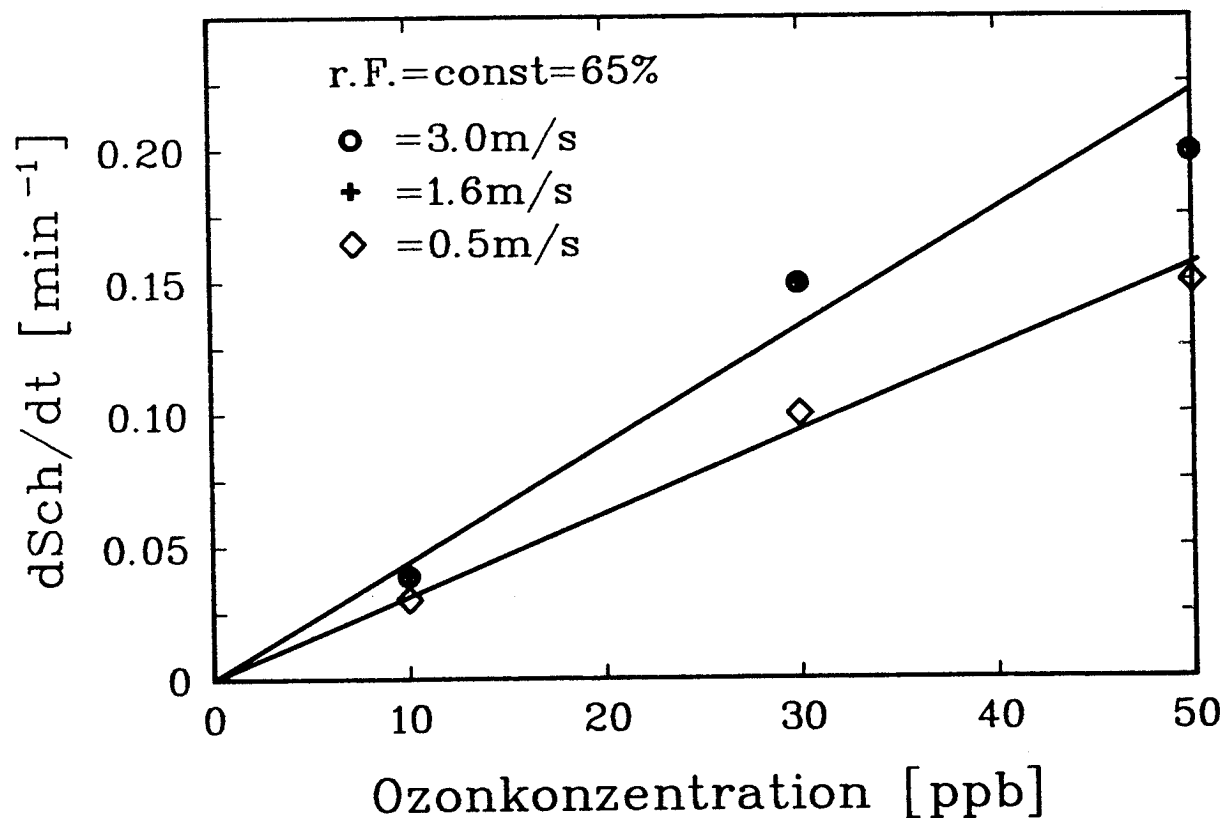


Abb. 28: Empfindlichkeit der Schönbein-Methode bei 65 % Luftfeuchte

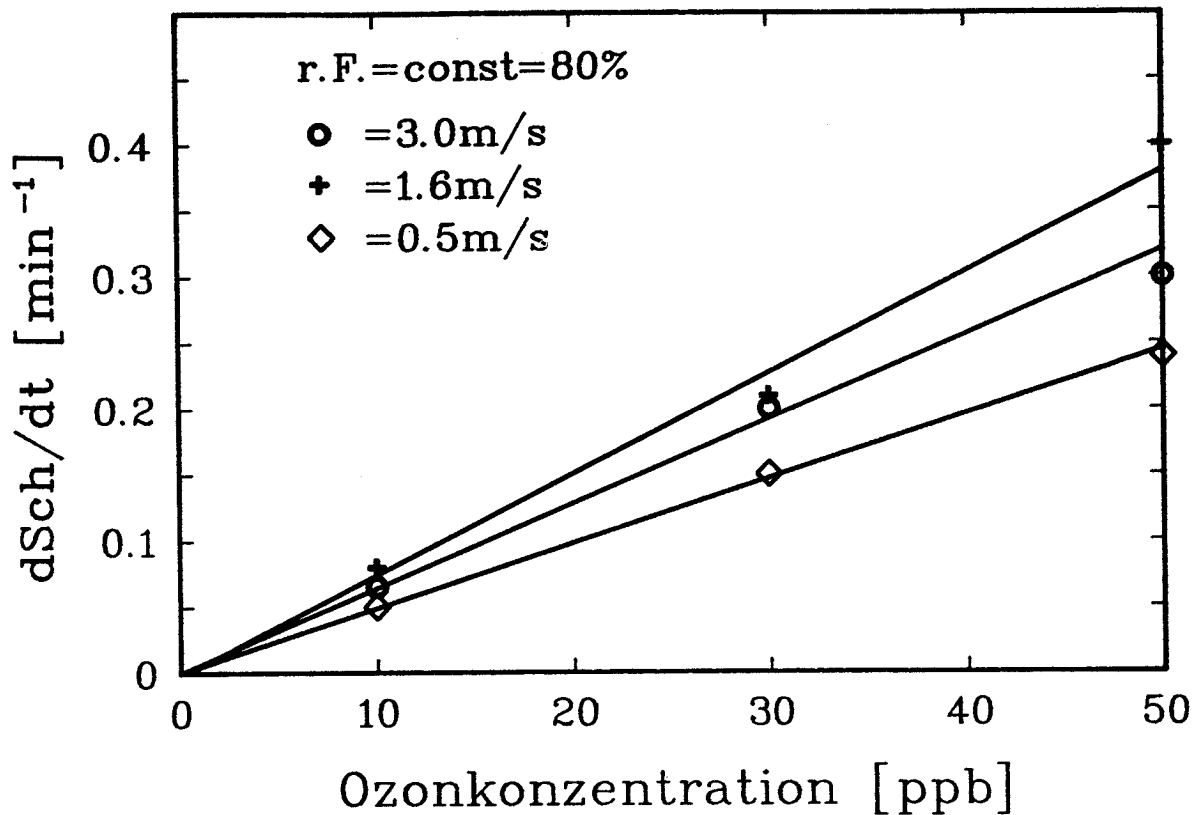


Abb. 29: Empfindlichkeit der Schönbein-Methode bei 80 % Luftfeuchte

Die Abhängigkeiten sind in guter Näherung linear. Die Steigung einer Geraden ist ein Maß für die Empfindlichkeit E der Schönbein-Methode für eine bestimmte Feuchte und Windgeschwindigkeit (43).

$$(43) \quad \frac{dSch}{dt} = E * [O_3]_L$$

bzw.

$$(44) \quad E = \frac{dSch}{dt} / [O_3]_L$$

5.2.2. Feuchte

Abbildung 30 gibt die Empfindlichkeit E als Funktion der Luftfeuchtigkeit wieder :

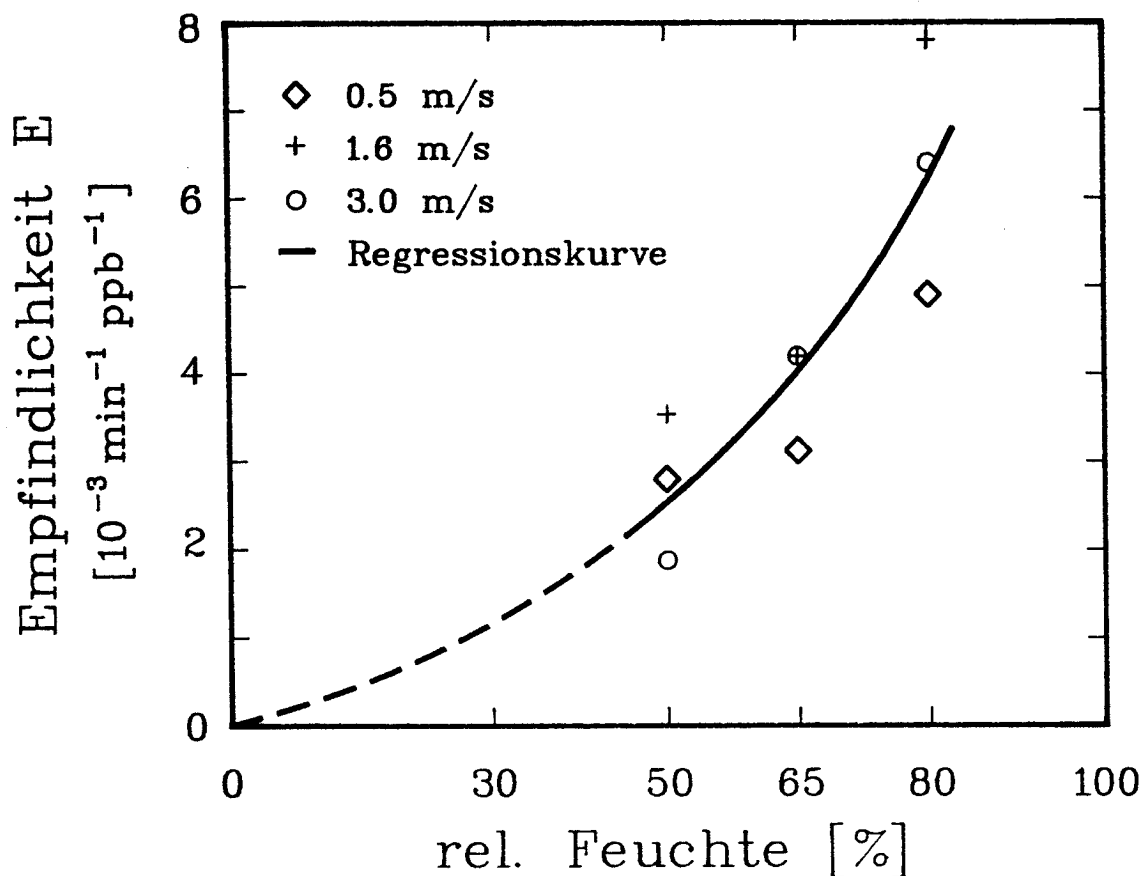


Abb. 30: Empfindlichkeit der Schönbein-Methode in Abhängigkeit der Luftfeuchte

Für die verschiedenen Windgeschwindigkeiten sind die berechneten Empfindlichkeiten in die Graphik eingetragen. Um die Kurve anzupassen, wurden für jede Feuchte die arithmetischen Mittelwerte von E gebildet. Es ergibt sich, daß die Empfindlichkeit überproportional von der Feuchte abhängt, so daß diese als Haupteinflußfaktor angesehen werden muß.

5.3. Sättigungsverhalten der Schönbeinpapierchen

Aus den Abb. 18 bis 26 geht hervor, daß die Blaufärbung nach ca. 80 bis 100 Minuten ein Maximum erreicht, das, je nach Versuchsbedingungen, eine mehr oder weniger lange Zeit bestehen bleibt.

In den Abbildungen 31 bis 33 ist diese maximal erreichte Schönbein-Nummer für verschiedene Feuchten gegen die Ozonkonzentration aufgetragen.

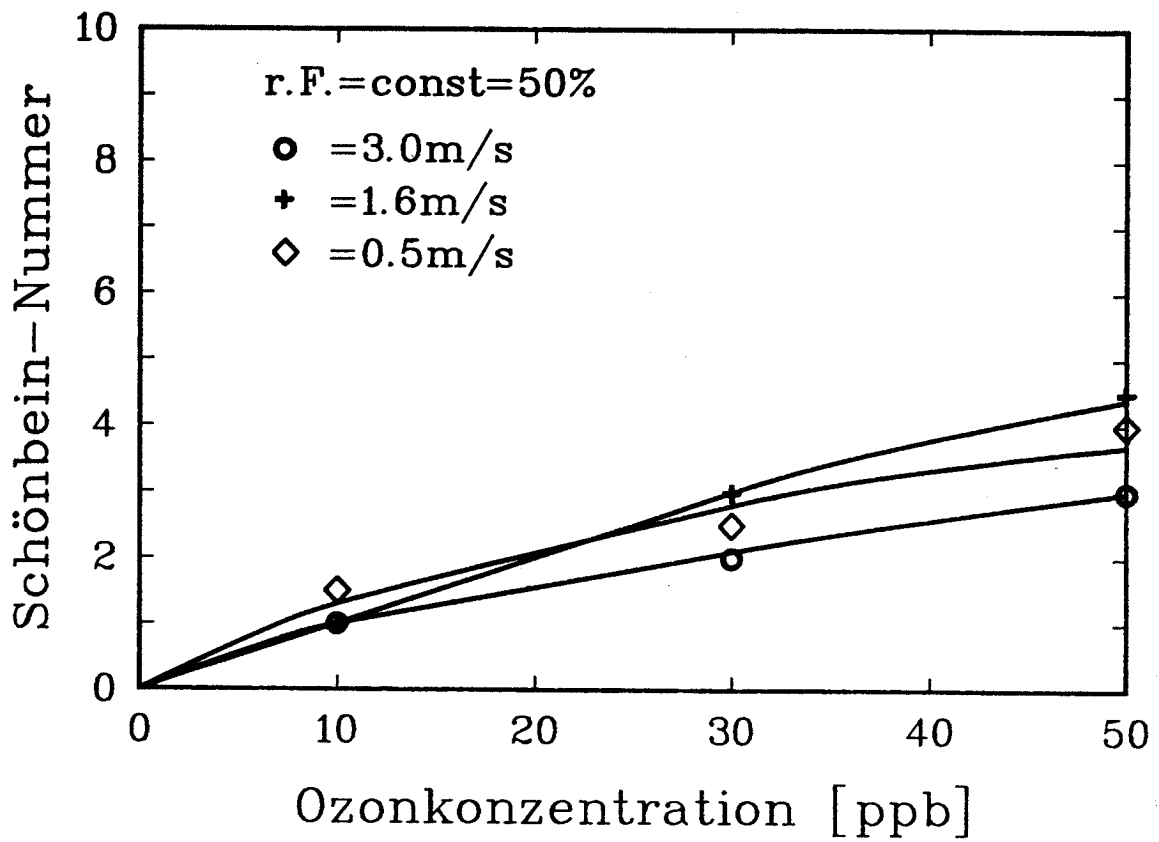


Abb. 31: Schönbein-Maxima bei 50 % Luftfeuchte

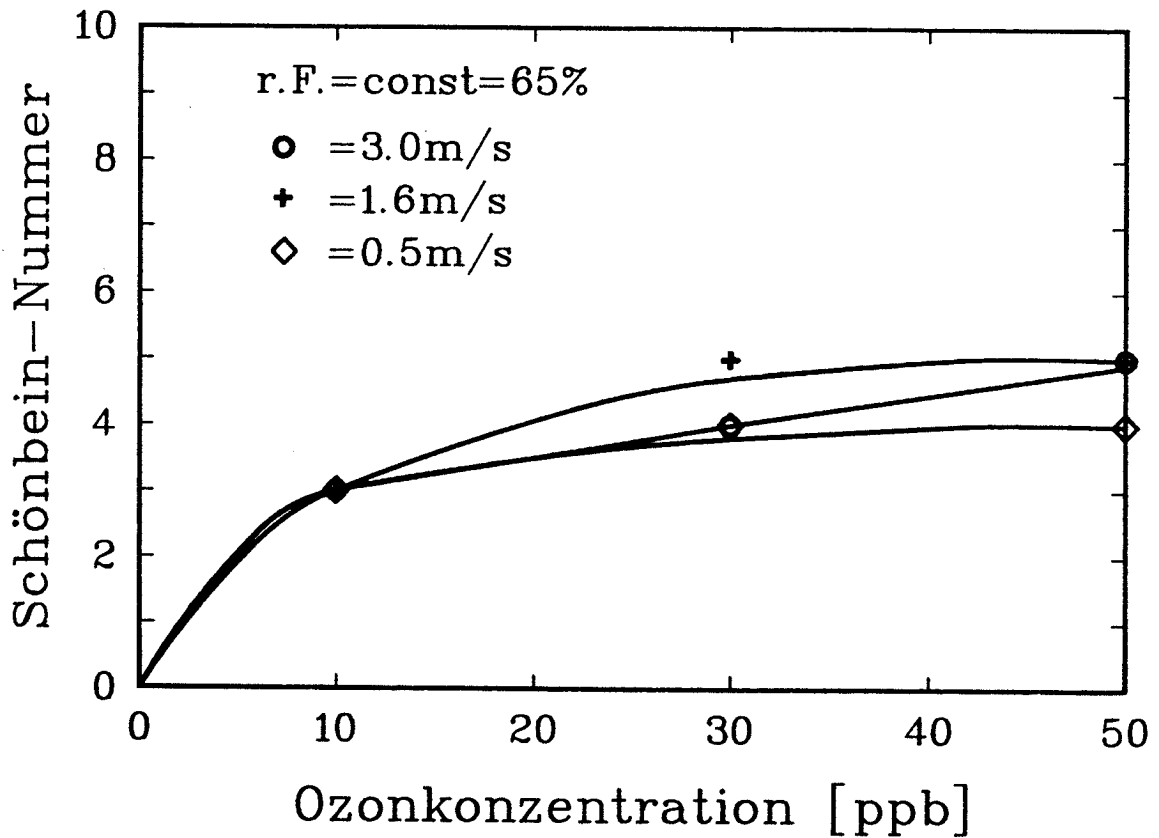


Abb. 32: Schönbein-Maxima bei 65 % Luftfeuchte

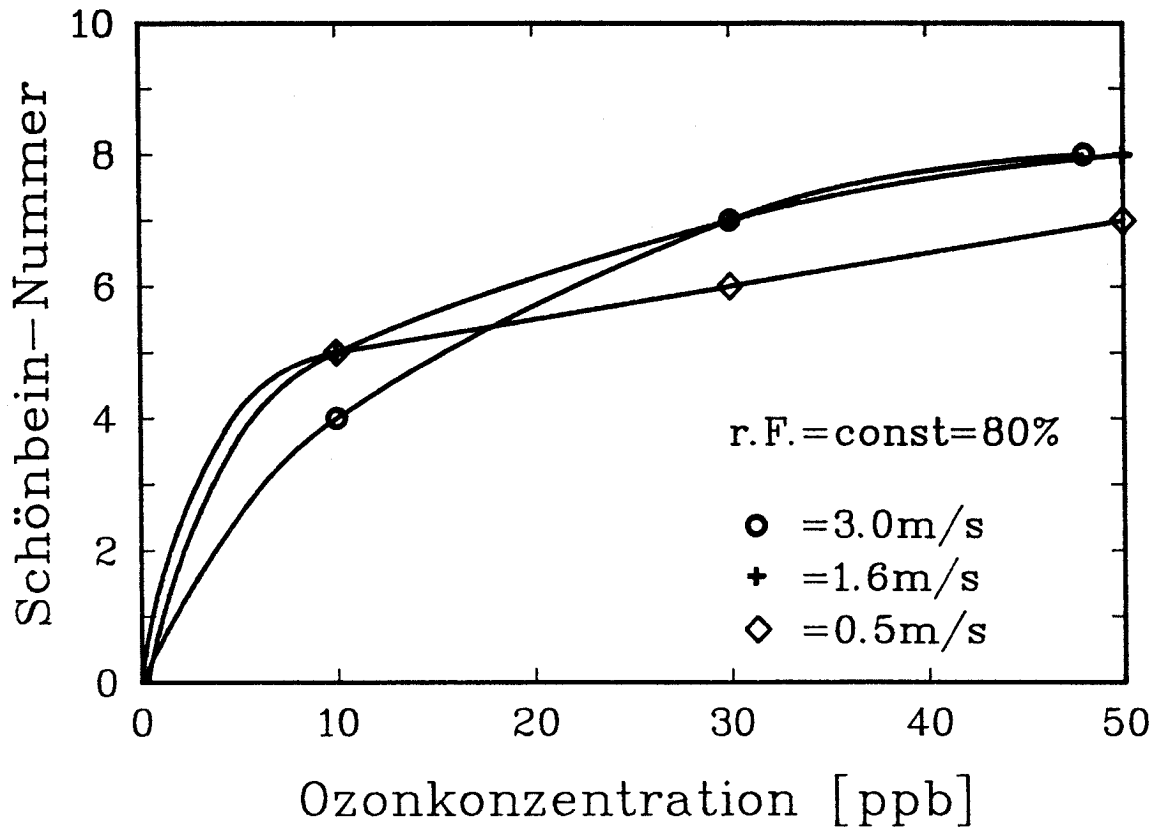


Abb. 33: Schönbein-Maxima bei 80 % Luftfeuchte

Es besteht ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Maximalwert und Ozonkonzentration. Ab ca. 40 ppb wird keine merkliche Erhöhung des Maximums mehr beobachtet. Bei größeren Feuchten liegen die Maxima höher. Die Kurven für verschiedene Windgeschwindigkeiten liegen dicht beieinander, ihre Anordnung ist auch hier unsystematisch.

Das Erreichen eines Sättigungswertes der Blaufärbung kann mehrere Ursachen haben :

1. Der Anstieg der Kurven kann nur eine gewisse Zeit lang andauern, da auf den Papierchen nur eine begrenzte Menge oxidierbares Iodid zur Verfügung steht.
2. Die benutzte Farbskala ist nicht linear, d.h. obwohl noch Ozon von den Papierchen adsorbiert wird, ändert sich die Intensität der Blaufärbung für das Auge nicht mehr.
3. Es herrscht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Iod-Freisetzung auf den Papierchen und dessen Verschwinden (s.u.).

Mit zunehmender Versuchsdauer nimmt die Blaufärbung wieder ab, bis schließlich eine totale Entfärbung zu beobachten ist (Abb. 18-26).

Dafür können zwei Ursachen angegeben werden :

1. Evaporation des freigesetzten Iods durch den Luftstrom aufgrund des hohen Iod-Partialdrucks (29.8 Pa bei 298 K).
2. Reaktion des freigesetzten Iods mit Ozon.

Ursache 1 wurde in einem separaten Versuch untersucht:

Ein Strömungsexperiment wurde, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, angesetzt (relative Feuchte ca. 70 %, Ozonkonzentration 50 ppb, Windgeschwindigkeit 1.6 m/s). Nach dem Auftreten einer deutlichen gelbbraunen Farbe (elementares Iod bzw. Triiodid) wurde nach ca. 120 Minuten die Ozonzufuhr gestoppt, so daß die Papierchen anschließend nur von reiner, ozonfreier Luft umströmt wurden. Nach mehreren Stunden war die Färbung verschwunden. Nach dem Befeuchten mit Wasser konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die Behandlung der Papierchen mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel ergab ebenfalls keine Blaufärbung, d.h. es war kein oxidierbares Iodid mehr vorhanden. Dieses war ähnlich wie bei einer Titration durch die Reaktion mit O_3 verbraucht worden. Den schematischen Ablauf des Versuchs zeigt Abb. 34 :

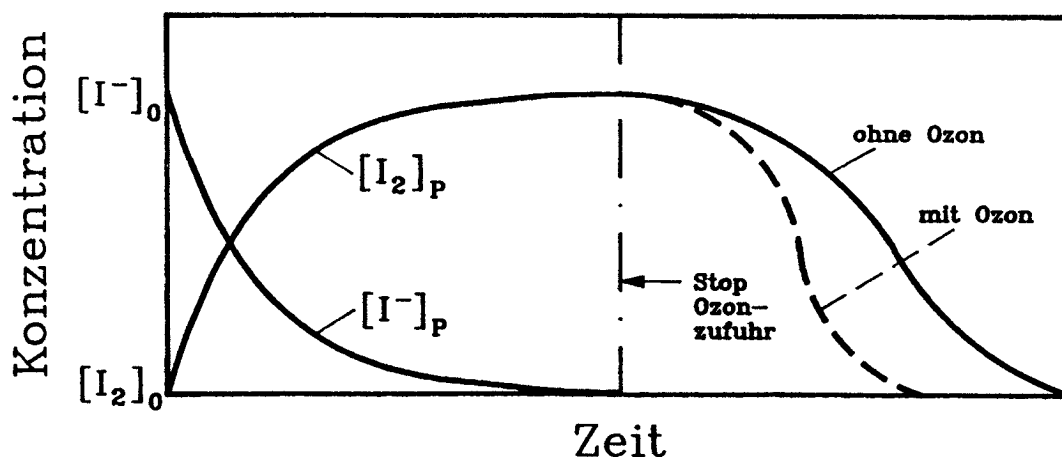


Abb. 34 : Schema des Strömungsversuchs

Die Entfärbung kann in 1. Näherung als proportional zum

jeweiligen Partialdruck des freien Iods angesetzt werden. Dieser sollte nach van't Hoff von der jeweiligen Iodkonzentration auf dem Papier abhängen, so daß sich der in (45) formulierte Zusammenhang ergibt :

$$(45) \quad - \frac{dSch}{dt} \sim [I_2]_p$$

$[I_2]_p$ = Iodkonzentration auf den Papierchen.

Während der normalen Experimente, d.h. bei ständigem Umströmen mit ozonhaltiger Luft (gestrichelte Linie), ging die Blaufärbung stets schneller zurück (vgl. auch Abb. 18-26). Daher muß vermutet werden, daß das auf den Papierchen freigesetzte Iod durch Ozon weiteroxidiert wird. Die Oxidationsprodukte sind entweder leicht flüchtig oder geben mit Stärke keine Reaktion. Wie die Versuche verdeutlichen, läuft dieser Prozeß umso schneller ab, je höher die Ozonkonzentration ist.

Dieser Sachverhalt wird auch durch die Messungen der O_3 -Konzentration vor und hinter den Papierchen bestätigt. Da bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Strömungsexperimenten die Ozonkonzentration jeweils vor und hinter den Schönbein-Papierchen gemessen wurde, kann aus der Differenz der Meßsignale die während eines Versuchs von einem Papierchen verbrauchte Ozonmenge $n(O_3)$ berechnet werden (46) :

$$(46) \quad n(O_3) = 60 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{t_{exp} \cdot \dot{V} \cdot \Delta[O_3]}{\tilde{V}(O_3)}$$

Darin bedeuten

t_{exp} = Versuchsdauer in h

$\Delta[O_3]$ = Konzentrationsdifferenz in ppb
zwischen VOR und HINTER (nach
Integration über die Versuchsdauer)

$\dot{V}$ = Volumenstrom in l/min

$\tilde{V}(O_3)$ = Molvolumen bei 298 K = 24.4 l/mol

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der auswertbaren Versuche zusammengestellt (Versuchsdauer

jeweils > 15h) :

Versuchsbedingungen			n (O ₃)
Feuchte	Windgeschw.	Ozonkonz.	in 10 ⁻⁶ mol/Papierchen
50%	0.5m/s	50ppb	1.0 ± 0.2
50%	1.6m/s	50ppb	1.7 ± 0.3
65%	0.5m/s	30ppb	1.0 ± 0.2
65%	0.5m/s	50ppb	1.2 ± 0.2
65%	1.6m/s	30ppb	1.5 ± 0.3
65%	1.6m/s	50ppb	1.5 ± 0.3
80%	0.5m/s	30ppb	1.0 ± 0.2
80%	0.5m/s	50ppb	1.0 ± 0.2
80%	1.6m/s	30ppb	1.4 ± 0.3
Mittelwert :			1.3 ± 0.3

Die insgesamt verbrauchte O₃-Menge lag zwischen 1.0 und 1.7*10⁻⁶ Mol mit einem Mittelwert von (1.3 +/- 0.3)*10⁻⁶ Mol. Vergleicht man diesen Mittelwert mit der in Kapitel 3.1.2 ermittelten Iodidmenge der Papierchen (0.83*10⁻⁶ Mol), so erkennt man, daß der experimentelle Ozonverbrauch etwa um einen Faktor 3 höher liegt als für die Oxidation des Iodids benötigt wird (37,38).

Daraus kann geschlossen werden, daß Ozon zusätzlich zur primär ablaufenden Iodid-Oxidation eine oder mehrere Konsekutivreaktionen auf den Papierchen eingeht.

Zur Berechnung des negativen Gradienten -dSch/dt muß demnach auch die Ozonkonzentration berücksichtigt werden. Diese kann kein multiplikativer Term sein, da der Mechanismus auch ohne Ozon abläuft. Ferner muß berücksichtigt werden, daß die Entfärbungsreaktion mit steigendem [O₃] beschleunigt abläuft. Gleichung (47) beschreibt den Zusammenhang schematisch.

$$(47) \quad - \frac{dSch}{dt} = a * [I_2]_p * (1 + b * [O_3]_L)$$

a und b sind Proportionalitätskonstanten.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Zur Überprüfung der historischen Schönbein-Methode zur semiquantitativen Messung von Ozon wurde ein Strömungssystem aufgebaut, in dem Luftfeuchtigkeit, Windgeschwindigkeit und Ozonkonzentration reproduzierbar eingestellt werden konnten.

Mit dieser Apparatur wurde die Intensität der Blaufärbung (Schönbein-Nummer) als Funktion der Expositionszeit bestimmt. Nach anfänglicher Zunahme erreichte die Blaufärbung stets einen Maximalwert und ging dann wieder zurück bis zur vollständigen Entfärbung der Papiere. Sowohl die Anfangssteigung als auch der Maximalwert ist eine Funktion der Ozonkonzentration und der Feuchte, während die Windgeschwindigkeit nur einen geringen Einfluß hat. Die Versuche sind mit dem in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismus im Einklang, zusätzlich muß eine Reaktion von Ozon mit dem bei der Reaktion freigesetzten Iod gefordert werden.

Die Ergebnisse zeigen, daß eine Auswertung der historischen Meßdaten nur begrenzt möglich sein wird, nämlich unter der Voraussetzung, daß gleichzeitige Messungen für die Feuchte vorliegen und unter der Annahme, daß die Ozonkonzentration um oder unterhalb 10 ppb lag. Bei höheren Ozonkonzentrationen (> 20 ppb) ist die Methode für die damals verwendeten Expositionszeiten (8 Stunden) unbestimmt, da man sich bereits im abfallenden Teil der Kurven befindet.

7. LITERATUR

- Albert-Lévy, Henriet, Bouyssy
Analyse de l'air atmosphérique
Annales Obs. Municip. de Montsouris, 6, 315-321, (1905a)
- Albert-Lévy, Henriet, Bouyssy
L'ozone atmosphérique
Annales Obs. Municip. de Montsouris, 6, 18-22, (1905b)
- Brdicka, R.
Grundlagen der physikalischen Chemie
Berlin, (1965)
- Brooks Mass Flow Controller
Installation and operation instructions
Typ TR5850, (1981)
- Chapman, S.
A theory of upper atmospheric ozone
Mem. Roy. Met. Soc., 3, 103-125, (1930)
- Dasibi 1008 Ozonanalysator
Bedienungs- und Wartungsanleitung, (1983)
- Dobson, G.M.B.
A photoelectric spectrophotometer for measuring the
amount of atmospheric ozone
Phys. Soc. XLIII, 3, 324-339, (1931)
- Dütsch, H.U.
Vertical ozone distribution on a global scale
Pure Appl. Geophys., 116, 511-529, (1978)
- Ehhalt, D.H.
Chlorfluormethane und ihr Einfluß auf die
stratosphärische Ozonschicht
Berichte der KFA Jülich Nr. 1545, (1978)
- Färber, E.
C.F. Schönbein
in: Bugge, G.: Das Buch der großen Chemiker Bd.1, S.458-468
Weinheim, (1965) [Mit Bildnis]

Fox, C.B.

Ozone and Antozone, their history and nature
London, (1873)

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie:

Luft, aktivierter Sauerstoff, Ozon

Weinheim, (1960)

Götz, P., Ladenburg, R.

Ozongehalt der unteren Atmosphärenschichten

Die Naturwissenschaften, 18, 373-374, (1931)

Hartley, W.N.

On the absorption spectrum of ozone

Journal Chemical Society, 39, 57-60, (1881)

Herrmann, G.

Christian Friedrich Schönbein, der Entdecker des Ozons

Zeitschrift für Meteorologie, 32, 199-204, (1982)

Holleman, A., Wiberg, E.

Lehrbuch der Anorganischen Chemie

Berlin, (1976)

Jander, G., Jahr, K., Knoll, H.

Maßanalyse

Berlin, (1973)

Kedzie, R.C.

Ozone

State Board of Health, Report of Secretary; Lansing, (1875)

Kirk-Othmer

Encyclopedia of chemical technology, Vol. 14

New York, 2nd Edition, (1967)

Komhyr, W.D.

Ozon measurements to 40-km altitude with Model 4A

Electrochemical Concentration Cell (ECC) ozonesondes

Operation handbook, NOAA Air Resources Laboratory,

Boulder, USA

Kreil, K.

Jahrbücher der K.K. Central-Anstalt für Meteorologie und

Erdmagnetismus, VIII. Band

Wien, (1861)

Leh, F.

Air pollution instruments for oxidants
International Laboratory, 5, 13-21, (1976)

Lender, K.

Das atmosphärische Ozon, nach Messungen in Marienbad,
Kissingen, Mentone, Meran und Wiesbaden
Berlin, (1872)

Linville, D.E., Hooker, W.J., Olson, B.

Ozone in Michigan's environment 1876-1880
Monthly Weather Review, Vol. 108, Nov. 1980, pp. 1883-1891

Lovelock, J.E.

Atmospheric halocarbons and stratospheric ozone
Nature, 252, 292-294, (1974)

Marum, M. van

Beschreibung einer ungemein großen Elektrisiermaschine
Bd. 1, Leipzig, (1786), S. 25

Molina, M.J., Rowland, F.S.

Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom
catalyzed destruction of ozone
Nature, 249, 810-812, (1974)

Platt, U., Perner, D.

Direct measurements of atmospheric CH_2O , HNO_2 , O_3 , NO_2
and SO_2 by differential optical absorption in the near UV
J. Geophys. Res., 85, 7453-7458, (1980)

Prestel, M.A.F.

Die jährliche, periodische Aenderung des atmosphärischen
Ozons und die ozonoskopische Windrose
Dresden, (1865)

Prestel, M.A.F.

Der Boden, das Klima und die Witterung von Ostfriesland,
sowie der gesamten Norddeutschen Tiefebene in Beziehung
zu den land- und volkswirtschaftlichen Interessen, dem
Seefahrts-Betriebe und den Gesundheits-Verhältnissen
Emden, (1872)

Rawn, J.D.
Biochemistry
New York, (1983)

Römpps Chemie Lexikon
Stuttgart, (1979)

Schönbein, C.F.
Beobachtungen über den bei der Elektrolyse des
Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Electricität
aus Spitzen sich entwickelnden Geruch
Ann. Phys. Chim., 50, 616, (1840)

Schönbein, C.F.
Über die Natur des Ozons
Annalen der Physik und Chemie, Leipzig, 65, 69-80, (1845);
67, 78-83, (1846)

Volz, A., Ehhalt, D.H., Derwent, R.G.
Messung von atmosphärischem ^{14}CO : Eine Methode zur
Bestimmung der troposphärischen OH-Radikalkonzentration
Berichte der KFA Jülich Nr.1604, (1979)

Weast, R.C. (Ed.)
Handbook of Chemistry and Physics, 46th Edition
Cleveland, (1965)

Zittel, K.A.
Ueber den Ozongehalt der Wüstenluft
Zeitschrift der österreichischen Gesellschaft für
Meteorologie, Wien, Bd.9, (1874)