

Ozon

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Meßprinzip	Photometrie
Abgeschlossen im	Mai 1992

Zusammenfassung

Die beschriebene Methode zur Bestimmung von Ozon in Raumluft lehnt sich an das vom VDI vorgeschlagene Verfahren an. Die vom VDI vorgeschlagene Methode [1, 2] eignet sich zur Bestimmung von Ozon in Raumluft. Bei der Probenahme wird ozonhaltige Raumluft durch zwei hintereinandergeschaltete Frittenwaschflaschen gesaugt. Die Entfärbung der Indigocarminlösung wird sofort (innerhalb von 5 min) photometrisch gemessen.

Empfindlichkeit:	Reziproker Kalibrierfaktor $k' = 16,72 \mu\text{g}$ (bezogen auf 25 ml Meßlösung bei 5-cm-Küvetten).
Präzision:	Standardabweichung (rel): $s = 9,7 \%$ Streubereich: $u = 21,6 \%$ bei $n = 11$ Bestimmungen und $c = 0,2 \text{ mg/m}^3$
Nachweisgrenze:	$0,85 \mu\text{g Ozon} \triangleq 0,011 \text{ mg/m}^3$
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer: bis zu 2 h Probenahmenvolumen: 80 l

Ozon

Ozon (O_3) ist ein instabiles, stechend riechendes, äußerst giftiges Gas (molare Masse 48,0 g/mol; Fp. $-192,5 \text{ }^\circ\text{C}$; Kp. $-111,9 \text{ }^\circ\text{C}$). Ozon ist einer der am stärksten oxidierenden Stoffe. Es ist gut löslich in Alkoholen und Ölen.



Ozon bildet sich in 15– 25 km Höhe aus Sauerstoff unter Einwirkung von UV-Strahlen. In bodennahen Schichten werden Konzentrationen von 0,02–0,05 ppm gemessen. Ferner entsteht es bei Verarbeitungsvorgängen, die ein hohes Maß an UV-Licht freisetzen (z. B. Lichtbogenhandschweißen).

Ozon wird zum Bleichen von Ölen, Synthefasern, Papier, Zellstoff und Textilien eingesetzt. Wichtigstes Anwendungsgebiet ist die Reinigung von Trinkwasser nach DIN 19627.

Der MAK-Wert (1991) für Ozon beträgt $0,2 \text{ mg/m}^3$ (0,1 ppm); Ozon ist in die Kurzzeitwert-Kategorie I eingeordnet.

Autor: *D. Breuer*

Prüfer: *Th. zur Mühlen*

Ozon

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Meßprinzip	Photometrie
Abgeschlossen im	Mai 1992

Inhaltsverzeichnis

- 1 Grundlage des Verfahrens
- 2 Geräte, Chemikalien und Lösungen
 - 2.1 Geräte
 - 2.2 Chemikalien
 - 2.3 Lösungen
- 3 Kalibrierung
- 4 Probenahme und analytische Bestimmung
- 5 Berechnung des Analyseergebnisses
- 6 Beurteilung des Verfahrens
 - 6.1 Präzision
 - 6.2 Bestimmung des Blindwertes und der Bestimmungsgrenze
 - 6.3 Spezifität
 - 6.4 Lagerfähigkeit
- 7 Literatur

1 Grundlage des Verfahrens

Die beschriebene Methode zur Bestimmung von Ozon in Raumluft lehnt sich an das vom VDI vorgeschlagene Verfahren an. Die vom VDI vorgeschlagene Methode [1, 2] eignet sich zur Bestimmung von Ozon in Raumluft. Bei der Probenahme wird ozonhaltige Raumluft durch zwei hintereinandergeschaltete Frittenwaschflaschen gesaugt. Die Entfärbung der Indigocarminlösung wird sofort photometrisch gemessen.



2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

Pumpe: Förderleistung 40 l/h

Ozongenerator

Gasmengenzähler

Photometer: geeignet im Wellenlängenbereich um 623 nm

Frittenwaschflaschen

Küvetten: 2 oder 5 cm

25-ml-Vollpipette

500- und 1000-ml-Meßkolben

100-ml-Meßzylinder

Schlauchmaterial aus PTFE

Stoppuhr

Thermometer

Barometer

2.2 Chemikalien

Indigocarmin, z. A. (Dinatriumsalz der 5,5'-Indigosulfonsäure)

Dinatriumhydrogenphosphat, z. A. ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$)

Kaliumdihydrogenphosphat, z. A. (KH_2PO_4)

2.3 Lösungen

Lösung I: 28,0 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und 80,0 g KH_2PO_4 werden in dest. Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt; pH-Wert der Lösung: 5,5.

Lösung II: 150 mg Indigocarmin werden in ca. 100 ml Wasser vollständig gelöst, mit 50 ml Lösung I versetzt und anschließend auf 500 ml aufgefüllt.

Lösung III: 20 ml Lösung II und 100 ml Lösung I werden in einem 1000-ml-Meßkolben gemischt und bis zur Eichmarke aufgefüllt. Die Lösung ist bei Bedarf frisch herzustellen und sollte nicht älter als 24 Stunden sein.

3 Kalibrierung

Kalibriert wird durch Parallelmessungen mit dem Basisverfahren für Ozon [2]. Die Erzeugung der ozonhaltigen Luft erfolgt mit Hilfe eines Ozongenerators. Die Messungen erfolgen in der gleichen Weise wie in Abschnitt 4 beschrieben. Am Ozongenerator wird eine Ozonkonzentration eingestellt; durch Variation der Probenahmezeiten können die verschiedenen Kalibrierkonzentrationen eingestellt werden. Gemessen wird die Entfärbung der Indigocarminlösung **beider** Waschflaschen.

Aus der Summe der Entfärbungen $\Sigma\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2$ mit $\Delta E_1 = E_{0,1} - E_1$ und $\Delta E_2 = E_{0,2} - E_2$ kann die Kalibriergerade durch Auftragen der Extinktionsabnahme gegen die absolute Ozonmenge erhalten werden.

Die Kalibriergerade wurde für einen Bereich von 1 µg bis 12 µg Ozon aufgestellt. Der Kalibrierfaktor – bezogen auf eine 5-cm-Küvette – beträgt $k = 0,0598 \mu\text{g}^{-1}$, der reziproke Kalibrierfaktor beträgt $k' = 16,72 \mu\text{g}$. Der Korrelationskoeffizient der Kalibriergerade beträgt $r = 0,995$.

4 Probenahme und Analytische Bestimmung

Zwei hintereinandergeschaltete Frittenwaschflaschen werden mit je 25 ml der Lösung III (vgl. Abschnitt 2.3) gefüllt und in die Probenahmeeinrichtung eingesetzt. Mit einer durchflußstabilisierten Pumpe oder einer über einen Gasmengenzähler kontrollierten Pumpe wird mit einem Volumenstrom von 40 l/h (Probenahmedauer bis zu 2 h) angesaugt. Werden höhere Konzentrationen beobachtet (rasche Entfärbung der Lösung), ist die Probenahmedauer entsprechend zu verkürzen.

Nach Beendigung der Probenahme werden die Waschflaschen luftdicht verschlossen und möglichst innerhalb von 5 min der Analyse zugeführt. Im Labor werden Lösungen getrennt in eine 5-cm-Küvette überführt und die Entfärbung gemessen.

Unter den angegebenen Bedingungen ist die Absorption in der ersten Waschflasche größer als 90%.

5 Berechnung des Analysenergebnisses

Für die Berechnung der Ozonkonzentration in der Luft am Arbeitsplatz gelten folgende Gleichungen:

$$\rho = \frac{\Sigma\Delta E \cdot k'}{V_Z} \cdot \frac{273 + t_g}{273 + t_a} \text{ mg/m}^3$$

Zur Umrechnung auf 20 °C und 1013 mbar gilt:

$$\rho_0 = \rho \frac{273 + t_a}{293} \cdot \frac{1013 \text{ mbar}}{p_a} \text{ mg/m}^3$$

Die zugehörige Volumenkonzentration σ – unabhängig von den Zustandsgrößen Druck und Temperatur – beträgt:

$$\sigma = \rho_0 \cdot \frac{24,06 \text{ l/mol}}{48,00 \text{ g/mol}}$$

$$\sigma = \rho \cdot \frac{273 + t_a}{p_a} \cdot \frac{1013 \text{ mbar}}{293} \cdot \frac{24,06 \text{ l/mol}}{48,00 \text{ g/mol}}$$

Für $t_a = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p_a = 1013 \text{ mbar}$ gilt:

$$\sigma = \rho \cdot \frac{273 + t_a}{p_a} \cdot 1,733 \cdot \frac{\text{mbar} \cdot \text{ml}}{\text{mg}}$$

$$\sigma = \rho \cdot 0,501 \frac{\text{ml}}{\text{mg}}$$

Es bedeuten:

$\Sigma \Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2$ Abnahme der Extinktion der Indigocarminlösung mit
 $\Delta E_1 = E_{0,1} - E_1$ und $\Delta E_2 = E_{0,2} - E_2$

k'	reziproker Kalibrierfaktor in mg
V_Z	abgelesenes Probeluftvolumen in m^3
t_a	Temperatur der Raumlufte in $^\circ\text{C}$
t_g	Temperatur im Gasmengenzähler in $^\circ\text{C}$
p_a	Luftdruck der Raumlufte in mbar
ρ	Massenkonzentration an Ozon in der Raumlufte in mg/m^3 , bezogen auf t_a und p_a
ρ_0	Massenkonzentration an Ozon in der Raumlufte in mg/m^3 , bezogen auf $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1013 mbar
σ	Volumenkonzentration an Ozon in der Raumlufte im ml/m^3

6 Beurteilung des Verfahrens

6.1 Präzision

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden definierte Ozonkonzentrationen an einem Ozongenerator eingestellt und durch die Absorptionslösung geleitet. Es wurden die Konzentrationen $0,1 \text{ mg/m}^3$, $0,2 \text{ mg/m}^3$ und $0,4 \text{ mg/m}^3$ eingestellt.

Konzentration C [mg/m ³]	Anzahl der Einzelmessungen N	Rel. Standard- abweichung s _{rel.} [%]
0,1	12	16,5
0,2	11	9,7
0,4	9	11,2

6.2 Bestimmung des Blindwertes und der Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze für Ozon wurde aus der Standardabweichung des Blindwertes $M_b = E_o$ mit folgender Beziehung berechnet:

$$C = M_b + 3S_o$$

C relative Bestimmungsgrenze
 S_o Standardabweichung des Blindwertes
 M_b mittlerer Blindwert

Aus insgesamt 16 Einzelmessungen wurden für $M_b = 1,1286$ und $S_o = 0,0067$ ermittelt. Daraus ergibt sich eine Bestimmungsgrenze von 0,85 µg Ozon oder – bei einem Probeluftvolumen von 80 l – 0,011 mg/m³.

6.3 Spezifität

Die Methode besitzt keine Querempfindlichkeit gegenüber SO₂. Das Vorhandensein von NO₂ führt zu geringen Mehrbefunden.

6.4 Lagerfähigkeit

Zwischen Probenahme und Messung sollten nicht mehr als 5 Minuten liegen.

7 Literatur

- [1] VDI 2468, Blatt 5: Messen der Ozonkonzentration – Indigosulfonsäure-Verfahren.
- [2] VDI 2468, Blatt 1: Messen der Ozonkonzentration – Kaliumiodid-Methode (Basisverfahren).

Autor: *D. Breuer*
 Prüfer: *Th. zur Mühlen*



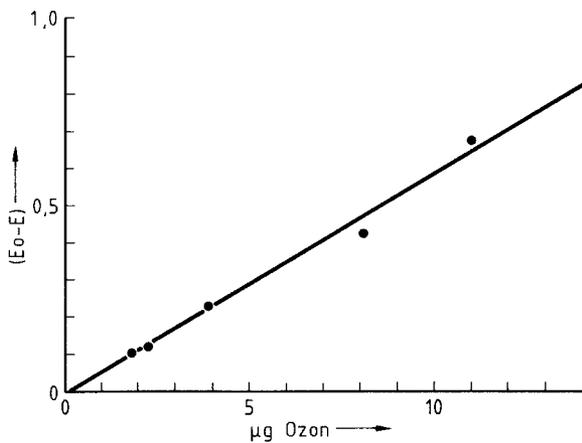


Abb. 1. Kalibriergerade.

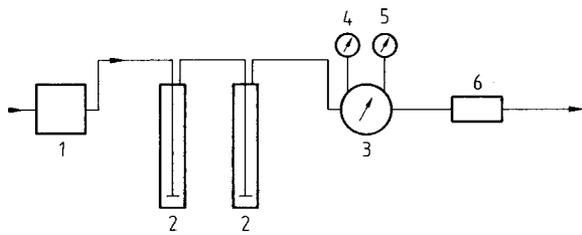


Abb. 2. Kalibrierapparatur.

- 1 - Ozongenerator
- 2 - Frittenwaschflaschen
- 3 - Gasmengenmesser
- 4 - Manometer
- 5 - Thermometer
- 6 - Pumpe