

5. Experimenteller Teil II - Anwendungen der Chromatomembran-Methode

5.1 Gas-Flüssig-Extraktion mit der Chromatomembran-Methode

5.1.1 Bestimmung von Ozon

5.1.1.1 Einführung

Historisches:

C.F. Schönbein stellte 1839 bei der Wasserelektrolyse einen charakteristischen Geruch im Anodengas fest, der auch bei elektrolytischen Entladungen beobachtet worden war [63]. Er nannte den Stoff Ozon (griech.: Ozon = das Riechende). 1845 bewiesen A. De La Rive und J.C. de Marignac, daß Ozon eine Modifikation des Sauerstoffs ist. 1857 stellte W. von Siemens erstmalig größere Mengen Ozon durch stille elektrische Entladungen her. J.L. Soret stellte 1863 die Formel O_3 auf und bestätigte sie 1865 durch Dichtemessungen.

Ozon ist ein reizend wirkendes Gas mit einer interessanten Doppelrolle: In der Stratosphäre ist es lebensnotwendig und wird immer weniger. In Bodennähe schädigt es Leben und wird immer mehr (Sommersmog). Meldungen, daß das Ozon im Verdacht steht, Krebs zu erregen, sowie die Diskussion, durch Fahrverbote den Sommersmog in den Griff zu bekommen, rücken das Ozon wieder in den Vordergrund des allgemeinen Interesses.

Die Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) für Ozon beträgt derzeit:

0,1 ml/m³ Luft

0,2 mg/m³ Luft

0,1 ppm = 100 ppb

1 Teilchen Ozon auf 10 Million Teilchen Luft .

Der Verein Deutscher Ingenieure (VDI) legte in der VDI-Richtlinie 2310 folgende Mittelwerte für Ozon für die Maximale Immissions-Konzentration (MIK-Wert) fest:

über 0,5 Stunden 0,15 mg/m³,

über 24 Stunden 0,05 mg/m³ und

über 1 Jahr 0,05 mg/m³ (Durchschnittswerte).

Ozon ist ein sehr reaktionsfreudiges und giftiges Gas. Obwohl Ozon weniger als einen Millionstel Teil der Atmosphäre ausmacht, hält es fast 99 % der UV-Strahlung aus dem Sonnenlicht zurück. In der Stratosphäre findet normalerweise ein ständiger Auf- und Abbau von Ozon statt (Abb. 5-1). Durch diese Vorgänge wird der größte Teil der UV-Strahlung von der Erdoberfläche ferngehalten.

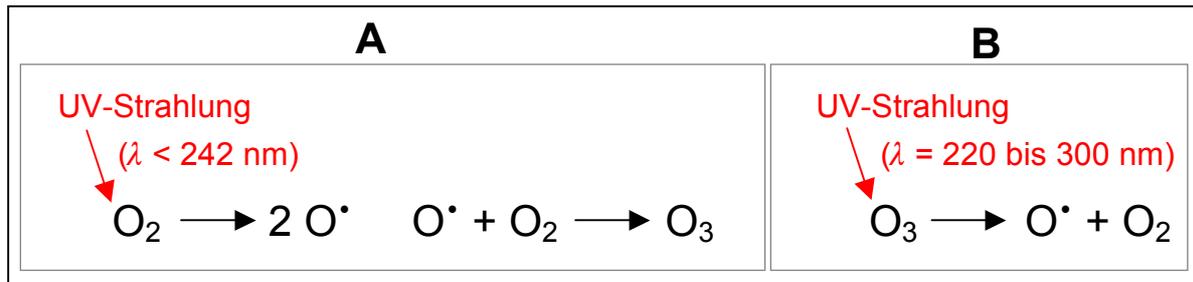


Abb. 5-1. Bildung und Abbau von Ozon.

Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKWs) stören das Gleichgewicht zwischen Ozonaufbau und -abbau. Sie tragen dazu bei, daß mehr Ozon zersetzt wird als sich neu bilden kann. Durch Luftbewegungen in der Atmosphäre verteilen sich die FCKWs rund um die Erde. Da ihre Moleküle sehr stabil gegen äußere Einflüsse sind, verändern sie sich beim Kontakt mit anderen Molekülen nicht. In der Stratosphäre werden jedoch durch die intensive UV-Strahlung aus den FCKWs sehr reaktionsfähige Chlorradikale abgespalten. Diese greifen Ozonmoleküle an und bewirken deren Umwandlung in Sauerstoffmoleküle. Dabei entsteht zum Beispiel das Radikal Chlormonoxid (Abb. 5-2).

Chlormonoxidradikale und Sauerstoffradikale (die bei dem natürlichen Auf- und Abbau von Ozon entstehen) reagieren weiter. Dabei bilden sich Sauerstoffmoleküle (Abb. 5-2). Das Chlorradikal wird wieder frei und kann nun ein weiteres Ozonmolekül spalten. Man vermutet, daß ein einziges Chlorradikal mehrere hunderttausend Ozonmoleküle zerstört, bevor es selbst gebunden wird.

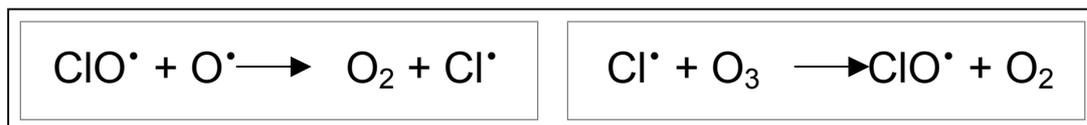


Abb. 5-2. Das Chlorradikal in der Atmosphäre.

Über der Antarktis sind die klimatischen Bedingungen sehr extrem. Aber gerade dadurch wird der Abbau des Ozons anscheinend begünstigt. Dort ist in den vergangenen Jahren ein "Loch" in der Ozonschicht entstanden.

Durch die Ausdünnung der Ozonschicht wird die Erwärmung der Troposphäre gefördert. Es gelangt mehr UV-Strahlung zur Erde, und diese wird dort in IR-Strahlung umgewandelt. Somit wird der Treibhauseffekt auch durch den Ozonabbau verstärkt.

Der Gehalt an Ozon in der Stratosphäre läßt sich in der Dobson-Einheit (DE oder DU) angeben. Ihre Dimension ist Höhe \times Druck. Eine Dobson-Einheit ist wie folgt definiert:

$$1 \text{ DE} = 0,01 \text{ mm} \cdot 1 \text{ atm, bei } 0^\circ\text{C.}$$

Die Dobsonereinheit beruht auf folgender Überlegung: Wenn man sich rund um die Erde die gesamte Lufthülle auf Normalbedingungen ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 1 atm bzw. $1,013\text{ bar}$) zusammengeschoben vorstellt, reicht sie gerade $7,99\text{ km}$ hoch.

Stellt man sich diese komprimierte Atmosphäre je nach Gassorte in Schichten aufgeteilt vor, erhält man die in Abb. 5-3 dargestellte Zusammensetzung der Luftbestandteile. Wegen der wechselnden Mengen an Wasserdampf beziehen sich die Angaben auf trockene Luft.

Der Anteil an Ozon an dieser $7,99\text{ km}$ hohen Schicht beträgt nur knapp 5 mm oder $500 \cdot 10^{-3}\text{ cm}$, also etwa 500 DE .

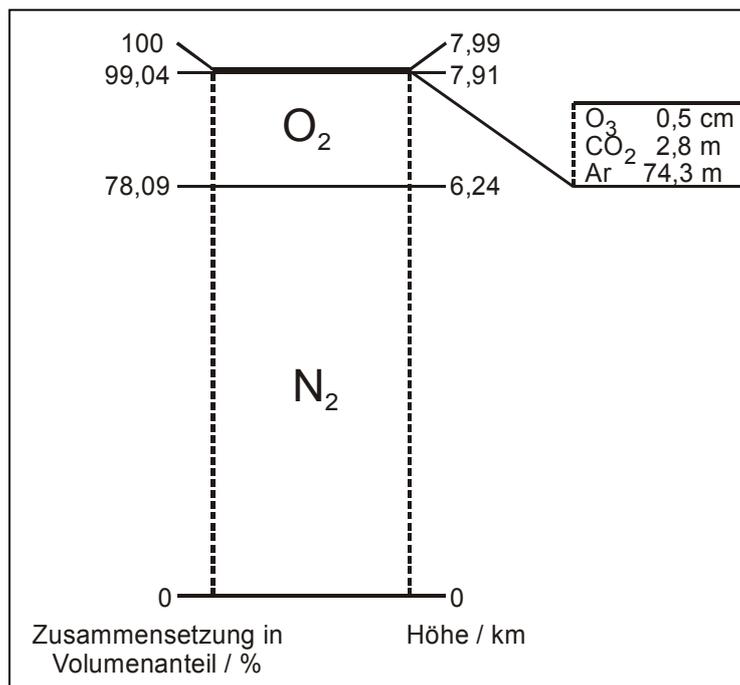


Abb. 5-3. Zusammensetzung der auf Normalbedingungen reduzierten trockenen Luft (Abb. nach [64]).

5.1.1.2 Bekannte Analysen-Methoden

Eine der wichtigsten instrumentellen Techniken für die Ozonmessung in der Umgebungsluft basiert auf Chemolumineszenz-Reaktionen von Ozon mit einem Überschuß an Ethen, das für eine kontinuierliche Detektion geeignet ist. Die Chemolumineszenz ist auf den elektronisch angeregten Zustand des Formaldehyds zurückzuführen. Die Emissionen befinden sich im sichtbaren und nahen UV-Spektralbereich, in dem extrem sensitive Photomultiplier arbeiten [65]. Es wird berichtet, daß keine Interferenzen mit anderen atmosphärischen Komponenten auftreten.

Ein anderes Chemolumineszenz-Verfahren für die Bestimmung von Ozon, das keinen gasförmigen Reaktionspartner benötigt, basiert auf einer Oberflächen-Reaktion von Ozon mit Rhodamine B, das an Silicagel adsorbiert wurde. Der Zusatz an Gallicsäure wirkt der geringen Stabilität des festen Reaktionspartners entgegen.

Die aufgeführten Chemolumineszenz-Analyseverfahren werden in regelmäßigen Abständen kalibriert. Dies geschieht entweder durch die standardisierte Kaliumiodid-Methode [66] oder die UV-Spektrophotometer-Technik [67,68].

Kaliumiodid-Methode:

Da diese Methode auch als Referenzmethode für die Bestimmung von Ozon mit der CM-Zelle verwendet wurde, erfolgt in diesem Abschnitt auf Seite 62 und folgenden eine ausführliche Beschreibung.

UV-Photometer-Technik:

Diese Methode detektiert Ozon durch die optische Absorption von monochromatischem Licht einer Quecksilber-Emissionslampe bei einer Wellenlänge von 254 nm.

Eine naßchemische Methode für die Ermittlung von Ozonkonzentrationen basiert auf der Entfärbung von Indigosulfonsäure durch Ozon [69].

Bei einer weiteren naßchemischen Methode für die Messung von Ozon in sauberer Luft verwendet man eine gepufferte wäßrige Kaliumiodid-Lösung, die molekulares Iod in einer stöchiometrischen Menge freisetzt. Das Iod kann nun entweder kolorimetrisch oder coulometrisch vermessen werden [70]. Die Stöchiometrie dieser Reaktion ist abhängig von dem pH-Wert der Lösung. Diese Methode wird durch positive Interferenzen anderer Oxidantien (PAN, NO₂, H₂O₂) und negative Interferenzen reduzierender Verbindungen (insbesondere SO₂) beeinflusst. Diese Interferenzen können auch durch Vorfilter nicht ausgeschaltet werden.

Einen kurzen Überblick über bekannte Methoden zur Ozon-Bestimmung gibt die Literatur [71].

5.1.1.3 Prinzip der Chromatomembran-Methode

1. Erzeugung eines Ozon-haltigen Gasgemisches:

Für die Erzeugung des Ozon-haltigen Gasgemisches wurde ein Rückflußkühler variiert (siehe Abb. 5-4). Es wurde auf der Innenseite eine Silberschicht aufgebracht und um den Kühler ein Kupferblech gespannt.

Zwischen diesen beiden elektrischen Leitern wurde mit einem Transformator eine Hochspannung von 10 000 V angelegt. Wird nun Sauerstoff durch den Kühler geleitet, so entstehen aufgrund der Hochspannung Sauerstoffradikale und daraus Ozon-Moleküle (Reaktionsgleichung siehe Abb. 5-1 A). Diese können mit definierter Geschwindigkeit durch eine Absorptionseinheit gepumpt werden.

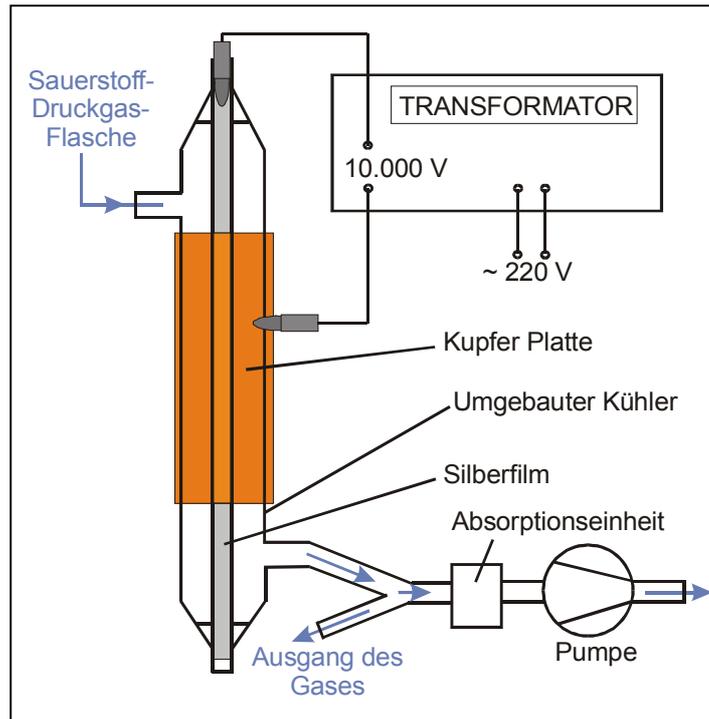


Abb. 5-4. Aufbau der Apparatur zur Erzeugung des Ozon-haltigen Gasmischtes.

2. Quantitative Bestimmung

A: Als Absorptionseinheit wurde zum einen die "3-Loch"-CM-Zelle verwendet (Aufbau siehe Abschnitt 3.2.6.2 auf Seite 27), die mit einer Kaliumiodid-Lösung gefüllt wurde. Hinter dieser wurde zur Kontrolle eine Waschflasche geschaltet, die mit einem Kaliumiodid-Stärke-Gemisch gefüllt wurde. Somit konnte kontrolliert werden, ob das Ozon quantitativ in der Lösung der "3-Loch"-CM-Zelle absorbiert wurde.

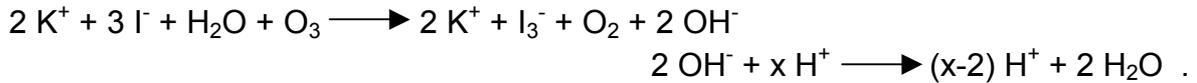
B: Als Referenzmethode wurden drei kleine Waschflaschen verwendet (siehe Abb. 5-5 B) und mit je 1,5 ml Kaliumiodid-Lösung und einigen Tropfen Stärke gefüllt.

Die Kaliumiodid-Lösungen hatten eine Massenkonzentration von $\beta = 1$ g/l und einen pH-Wert von 5,2. Mit Ozon reagierte diese Absorptionslösung auf folgende Weise:



A: Die Absorptionslösung aus der "3-Loch"-CM-Zelle wurde durch einen Leitfähigkeitsdetektor geleitet (siehe Abb. 5-5 A). Die Leitfähigkeit der sauren Kaliumiodid-Lösung änderte sich proportional der Stoffmenge an Ozon, da Hydroxid-Ionen gebildet wurden, die eine hohe Äquivalentleitfähigkeit besitzen. Durch die hohe Wasserstoff-Ionen-Konzentration in der Absorptionslösung nimmt die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der gebildeten Hydroxid-Ionen-Konzentration ab.

Dies wird in folgender Reaktionsgleichung und einer anschließenden Deutung nochmals erläutert:



Die verwendete Kaliumiodid-Lösung hatte einen pH-Wert von 5,2. Reagiert nun Ozon mit dem Kaliumiodid und dem Wasser, so entsteht unter anderem dissoziiertes Kaliumhydroxid. Diese gebildeten Hydroxidionen reagieren mit den Wasserstoffionen der sauren Kaliumiodid-Lösung und verringern dadurch die Leitfähigkeit dieser Lösung proportional der Ozon-Konzentration.

B: Die Absorptionslösungen aus den drei Waschflaschen wurden in ein Titrationsgefäß gegeben und mit Natriumthiosulfat-Lösung ($c = 0,001 \text{ mol/l}$) titriert (Iodometrie, siehe Abb. 5-5 B). Der Verbrauch der Natriumthiosulfat-Lösung ist proportional der Stoffmenge an gebildetem Iod bzw. an Ozon:



Diese iodometrische Titration galt als Referenzverfahren zur CM-Methode.

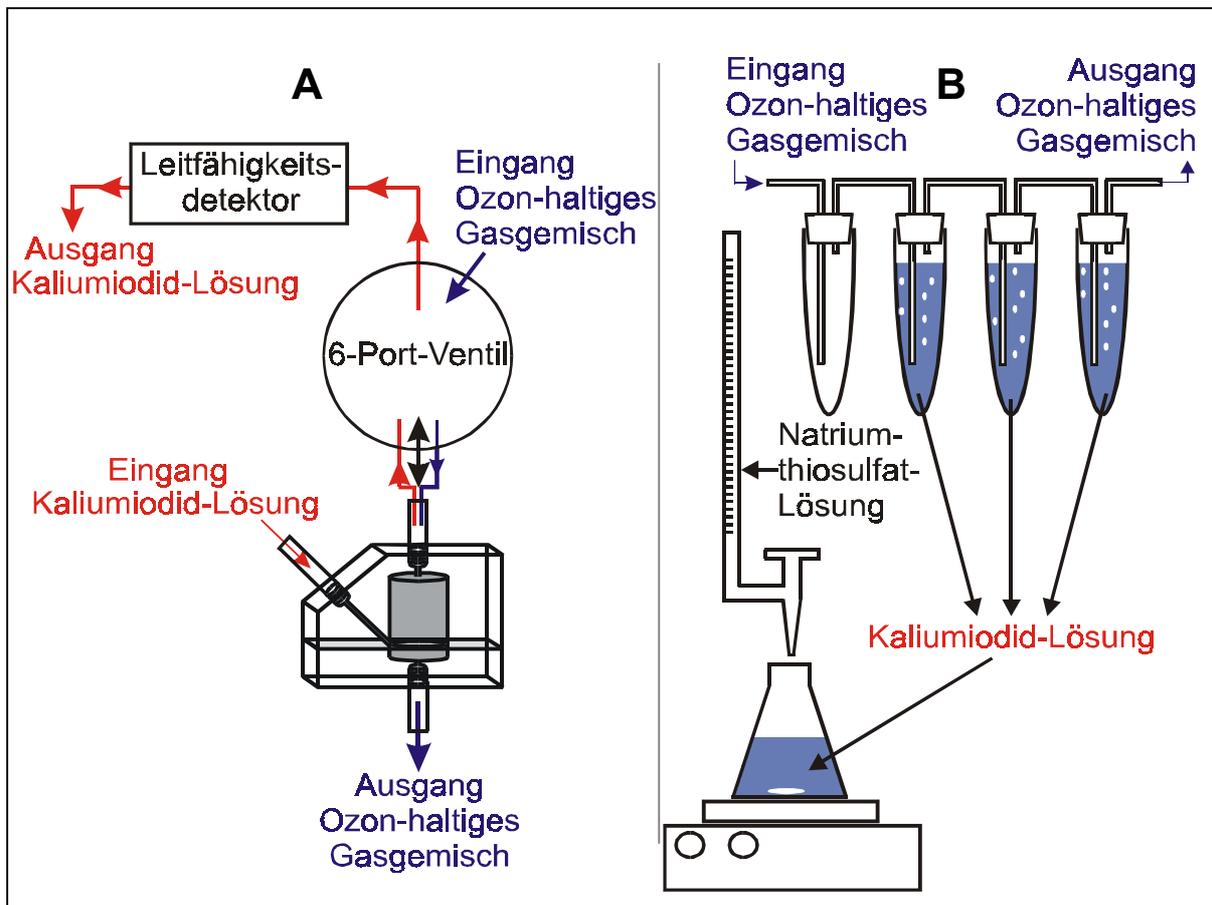


Abb. 5-5. Verwendete Absorptionseinheiten für die Bestimmung des Ozons aus dem Gasgemisch; A: CM-Methode, B: Referenzmethode.

5.1.1.4 Versuchsdurchführung

Der jeweilige Aufbau für die Erzeugung des Ozon-haltigen Gasgemisches sowie für die Bestimmungen des Ozons mit der CM-Methode und der Referenzmethode sind in Abb. 5-4 bzw. in Abb. 5-5 dargestellt.

Beschreibung des Versuchsablaufes:

1. Vor jeder Bestimmung wurde der Transformator angeschaltet und Sauerstoff 5 min durch das System gedrückt, ohne daß er durch eine Absorptionseinheit gelangte (siehe Abb. 5-4). Hierbei hatte der Sauerstoff aus der Druckgasflasche eine Flußrate von 40 bis 60 ml/min.
2. Danach wurde ein Teil des Ozon-haltigen Gasgemisches vom Hauptfluß abgetrennt und durch die jeweilige Absorptionseinheit gepumpt.
3. Nachdem ein bestimmtes Volumen vom Ozon-haltigen Gasgemisch durch die jeweilige Absorptionseinheit geleitet wurde, wurde die Absorptionslösung auf folgende Weise analysiert:
 - A: CM-Methode: Leitfähigkeitsdetektion (siehe Abb. 5-5 A).
 - B: Referenzmethode: Iodometrische Titration mit Natriumthiosulfat, $c = 0,001 \text{ mol/l}$ (siehe Abb. 5-5 B).

5.1.1.5 Ergebnis und Auswertung

Die Messungen wurden unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Zuerst wurden die Ergebnisse für die Bestimmung von Ozon mit der CM-Methode und dem Leitfähigkeitsdetektor dargestellt. Dabei wurde zum einen die Gasflußrate und zum anderen die Anreicherungszeit variiert. Die Leitfähigkeits-Meßwerte in Form der Peakflächen wurden mit Hilfe einer Bezugskurve in die Stoffmengen an Ozon umgerechnet. Die jeweiligen Stoffmengen erhielt man aus den Messungen mit der Referenzmethode. Am Schluß wurden die berechneten absoluten Ozon-Stoffmengen verglichen, die aus den Meßergebnissen mit der CM-Methode und dem Leitfähigkeitsdetektor sowie mit den Waschflaschen und der Titration erzielt wurden.

Anmerkung: Die Stoffmenge an Ozon, die in der CM-Zelle angereichert werden konnte, wurde durch die relativ kleine Stoffmenge an Kaliumiodid begrenzt, die sich in der CM-Zelle befand. Der Grund für die geringe Stoffmengenkonzentration der Kaliumiodid-Lösung lag an dem Meßbereich der Leitfähigkeitsmeßzelle. Eine höhere Konzentration der Kaliumiodid-Lösung hätte eine erhöhte Leitfähigkeit zur Folge, die sich außerhalb des Meßbereiches der Leitfähigkeitsmeßzelle befunden hätte. Durch Verwendung einer Meßzelle mit einem größeren Meßbereich könnte eine konzentriertere Kaliumiodid-Lösung verwendet werden. Dadurch würde sich der zu erfassende Konzentrationsbereich von Ozon erhöhen. Eine maximal mögliche Ozon-Stoffmenge von 1280 nmol konnte von der CM-Zelle unter diesen Bedingungen ($\beta_{\text{KI}} = 1 \text{ g/l}$, $V_{\text{Makroporen}} = 425 \text{ }\mu\text{l}$) aufgenommen und detektiert werden.

1. Variation der Anreicherungszeit

Das Ozon-haltige Gasgemisch wurde bei drei unterschiedlichen Gasflußraten von 8,8 ml/min, 5,9 ml/min und 3,1 ml/min mit unterschiedlichen Anreicherungszeiten (20 bis 250 s) durch die CM-Zelle geleitet. Nach der Anreicherung wurde die Absorptionslösung zur Leitfähigkeitsmeßzelle gepumpt.

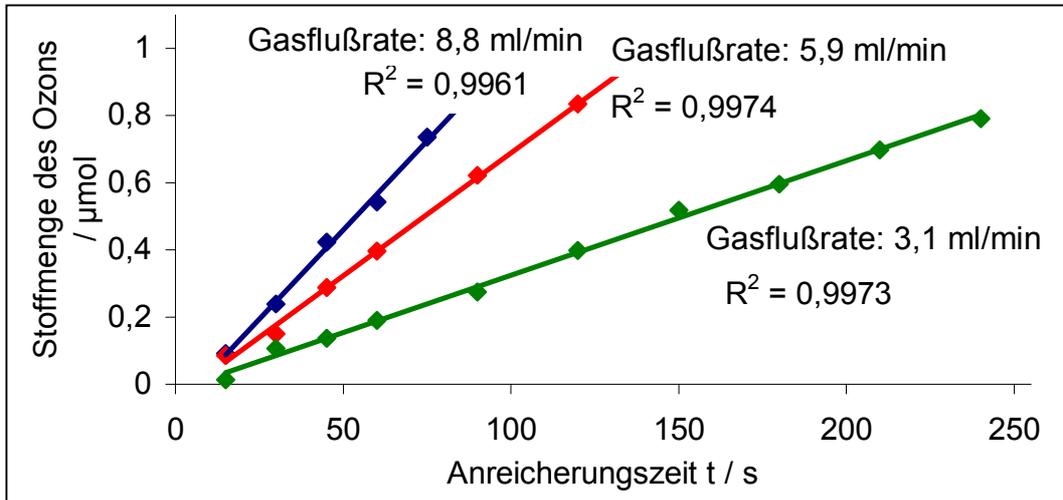


Abb. 5-6. Abhängigkeit der Ozon-Stoffmenge von der Anreicherungszeit bei unterschiedlichen Gasflußraten.

Die Meßwerte in Abb. 5-6 zeigen eine lineare Abhängigkeit zwischen der Ozon-Stoffmenge und der Anreicherungszeit bei unterschiedlichen Gasflußraten.

2. Variation der Gasflußrate

Das Ozon-haltige Gasgemisch wurde bei drei unterschiedlichen Anreicherungszeiten von 60 s, 45 s und 30 s mit unterschiedlichen Gasflußraten durch die CM-Zelle geleitet. Nach der Anreicherung wurde die Absorptionslösung zur Leitfähigkeitsmeßzelle gepumpt.

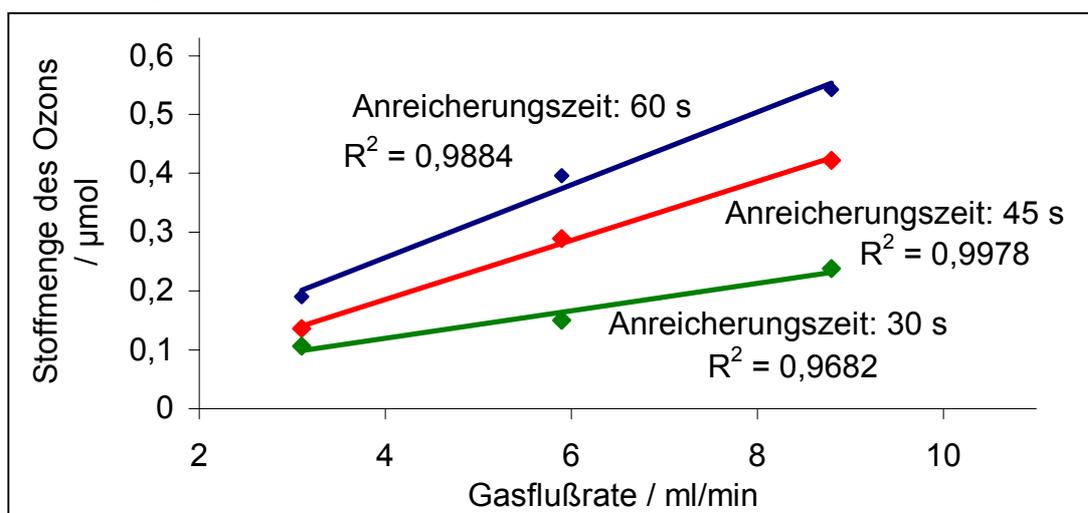


Abb. 5-7. Abhängigkeit der Ozon-Stoffmenge von der Gasflußrate bei unterschiedlichen Anreicherungszeiten.

Die Meßwerte in der Abb. 5-7 zeigen eine lineare Abhängigkeit zwischen der Ozon-Stoffmenge und der Gasflußrate bei unterschiedlichen Anreicherungszeiten.

3. Vergleich der erzielten Meßergebnisse der CM-Methode und der Referenzmethode

In diesem Abschnitt soll für die CM-Methoden und die Referenzmethode die Stoffmenge an Ozon berechnet und verglichen werden. Hierfür wurden Messungen nach beiden Methoden unter gleichen Bedingungen hintereinander durchgeführt. Zunächst erfolgt jedoch eine kurze Einführung in die Elektrochemie:

Die Leitfähigkeit einer Lösung bestimmt man durch Messung ihres elektrischen Widerstandes; das geschieht, indem man eine Leitfähigkeitsmeßzelle in einen Schenkel einer Wheatstone-Brücke einbaut und den Gleichgewichtspunkt sucht. Als Leitfähigkeit bezeichnet man bei Elektrolytlösungen die Fähigkeit, in einem zwischen zwei Elektroden angelegten elektrischen Feld durch Ionenwanderung Strom zu transportieren. Bei der Verwendung von Gleichstrom kann die Lösung polarisiert oder elektrolysiert werden; die dabei auftretenden Ladungen in der Lösung in unmittelbarer Nähe der Elektroden würden das Ergebnis stören. Man arbeitet deshalb mit hochfrequentem Wechselstrom und erreicht so, daß eine eventuelle Polarisation bei der Umkehr der Stromrichtung sofort wieder aufgehoben wird. Der Wechselstrom der Leitfähigkeitsmeßzelle hatte eine Frequenz $f = 1 \text{ kHz}$.

Die Beziehung zwischen angelegter Spannung U und Stromstärke I ist durch das Ohm'sche Gesetz gegeben:

$$R = \frac{U}{I} \quad (50)$$

R : Widerstand
 U : Spannung
 I : Stromstärke

Der Widerstand R einer Probe nimmt mit dem Elektrodenabstand l zu und sinkt, wenn die Elektrodenoberfläche q vergrößert wird. Mit diesen drei Parametern kann nun die Leitfähigkeit κ berechnet werden:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{q} \quad (51)$$

l : Elektrodenabstand
 q : Elektrodenquerschnitt

Anstelle des Ausdrucks l/q kann auch die Zellkonstante eingeführt werden:

$$K_C = \frac{l}{q} \quad (52)$$

K_C : Zellkonstante

Zur Leitfähigkeit κ einer Lösung tragen sowohl die Anionen als auch die Kationen bei; sie hängt von der Anzahl der vorhandenen Ionen ab. Mittels der molaren Leitfähigkeit Λ und der Leitfähigkeit κ kann nun die Stoffmengenkonzentration c berechnet werden:

$$c = \frac{\kappa}{\Lambda} \quad (53)$$

- κ : Spezifische Leitfähigkeit
- c : Stoffmengenkonzentration
- Λ : Molare Leitfähigkeit

Wie bereits beschrieben wird bei der CM-Methode eine Leitfähigkeitsdifferenz gemessen. Die Höhe bzw. die Fläche des gemessenen Peaks ist in mV bzw. in mV·s angegeben. Um nun die spezifische Leitfähigkeit zu erhalten, muß ein Faktor f mit dem Wert der Peakfläche verrechnet werden:

$$\Delta\kappa_{\text{ges}} \cdot t \hat{=} \Delta U_{\text{ges}} \cdot t \cdot f \quad (54)$$

- $\Delta\kappa_{\text{ges}}$: Differenz der spezifischen Leitfähigkeit
- t : Zeit
- ΔU_{ges} : Differenz der Spannung
- f : Faktor

Dieser Faktor f wird mit Hilfe eines Vorversuches bestimmt.

Vorversuch

Eine Kaliumiodid-Lösung ($\beta = 1,1 \text{ g/l}$) wurde mit der Flußrate von $0,02 \text{ ml/s}$ durch den Leitfähigkeitsdetektor geleitet. Anschließend wurde aus einer $100 \mu\text{l}$ Probeschleife eine Kaliumiodid-Lösung kleinerer Massenkonzentration ($\beta = 0,55 \text{ g/l}$) in den Hauptstrom injiziert und die Leitfähigkeitsdifferenz gemessen. Durch die Verkleinerung der Stoffmenge des Kaliumiodids, verringerte sich proportional die Leitfähigkeit (siehe Abb. 5-8). Eine 100 %ige Dissoziation des Kaliumiodids wird hierbei vorausgesetzt.

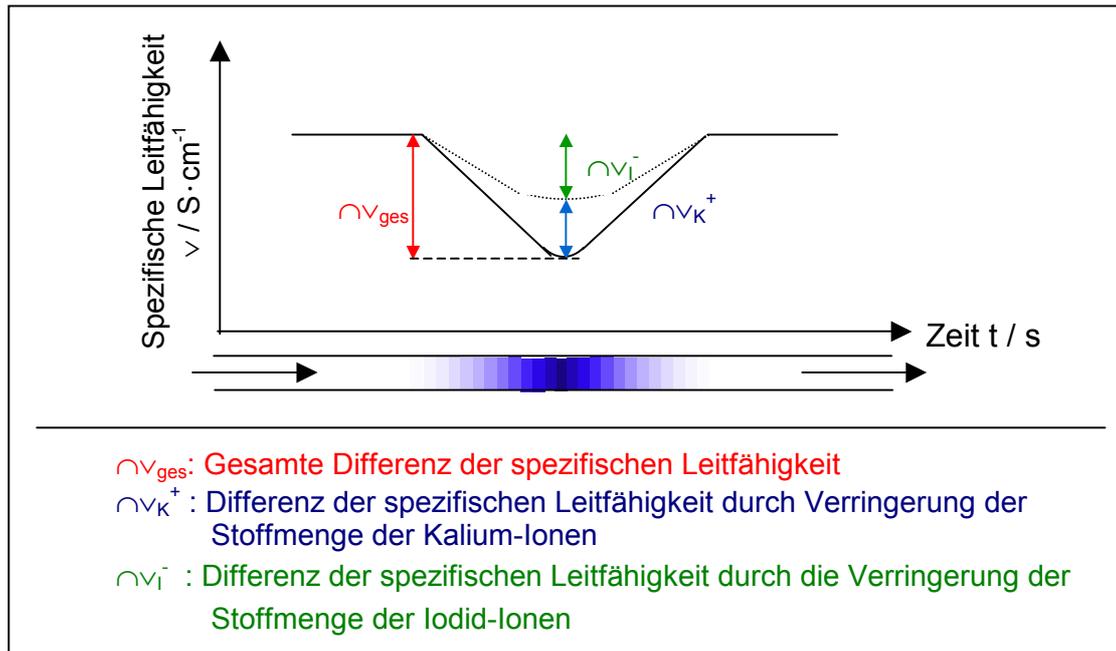


Abb. 5-8. Verlauf der Leitfähigkeit bzw. der einzelnen Beiträge zur gesamten Leitfähigkeit.

Aus der Abb. 5-8 kann folgende Gleichung gebildet werden:

$$\Delta \kappa_{\text{ges}} = \Delta \kappa_{\text{K}^+} + \Delta \kappa_{\text{I}^-} \quad (55)$$

Anmerkung: Es wird vorausgesetzt, daß Kaliumiodid in der Lösung vollständig dissoziiert ist.

Fügt man die Gleichung für die Definition der spezifischen Leitfähigkeit κ :

$$\Delta \kappa = \Delta c \cdot \Lambda^0 \quad (56)$$

$\Delta \nu$: Differenz der spezifischen Leitfähigkeit

Δc : Differenz der Stoffmengenkonzentration

Λ^0 : Molare Grenzleitfähigkeit

in die Gleichung (55) ein:

$$\Delta \kappa_{\text{ges}} = \Delta c_{\text{K}^+} \cdot \Lambda^0_{\text{K}^+} + \Delta c_{\text{I}^-} \cdot \Lambda^0_{\text{I}^-} \quad (57)$$

schreibt anstelle der Differenzen der Stoffmengenkonzentrationen der Kaliumionen Δc_{K^+} und der Iodidionen Δc_{I^-} jeweils die Differenzen der Stoffmengenkonzentration des Kaliumiodids Δc_{KI} :

$$\Delta \kappa_{\text{ges}} = \Delta c_{\text{KI}} \cdot (\Lambda^0_{\text{K}^+} + \Lambda^0_{\text{I}^-}) \quad (58)$$

setzt die Gleichungen für

- die Umrechnung des Meßwertes ($U \cdot t$) in die Leitfähigkeit ($\kappa \cdot t$) (54), siehe Seite 66,
- die Definition der Stoffmengenkonzentration c (59),
- die Definition der Flußrate \dot{V} (60):

$$\Delta \kappa_{\text{ges}} \cdot t \hat{=} \Delta U_{\text{ges}} \cdot t \cdot f \quad , \quad (54)$$

$$\Delta c_{\text{KI}} = \frac{\Delta n_{\text{KI}}}{V} \quad , \quad (59)$$

Δn : Differenz der Stoffmenge

V : Volumen

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{V}{t} \quad , \quad (60)$$

\dot{V} : Volumenstrom

t : Zeit

in die Gleichung (58) ein, so kann der Faktor f wie folgt berechnet werden:

$$f = \frac{\Delta n_{\text{KI}} \cdot (\Lambda_{\text{K}^+}^0 + \Lambda_{\text{I}^-}^0)}{\Delta U \cdot t \cdot \dot{V}} \quad . \quad (61)$$

Anmerkung: Bei den Berechnungen werden die jeweiligen molaren Grenzleitfähigkeiten eingesetzt, da verdünnte Lösungen verwendet wurden.

Dieser Vorversuch wurde mit folgenden Parametern durchgeführt:

- Flußrate, mit der die Kaliumiodid-Lösungen durch den Leitfähigkeitsdetektor geleitet wurde: $\dot{V} = 0,02 \text{ cm}^3 / \text{s}$,
- Massenkonzentration der Kaliumiodid-Lösung in dem Hauptstrom: $\beta_{\text{KI}} = 1,1 \text{ g/l}$,
- Volumen der Probeschleife: $V_{\text{Probeschl.}} = 100 \text{ } \mu\text{l}$,
- Massenkonzentration der Kaliumiodid-Lösung in der Probeschleife:
 $\beta_{\text{KI,Probeschl.}} = 0,55 \text{ g/l}$,
- Molare Masse von Kaliumiodid: $M_{\text{KI}} = 165,998 \text{ g/mol}$,
- Differenz der Massenkonzentration $\Delta\beta$ bzw. der Stoffmengenkonzentration Δc bzw. der Stoffmenge Δn der Kaliumiodid-Lösung in dem Hauptstrom und in der Probeschleife: $\Delta\beta_{\text{KI}} = 0,55 \text{ g/l}$, $\Delta c_{\text{KI}} = 3,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $\Delta n_{\text{KI}} = 3,31 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$,
- Molare Leitfähigkeit von Kaliumionen und Iodidionen: $\Lambda_{\text{K}^+}^0 = 74 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,
 $\Lambda_{\text{I}^-}^0 = 77 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die gemessene Fläche des negativen Peaks betrug: $U \cdot t = 10,564 \text{ V} \cdot \text{s}$.

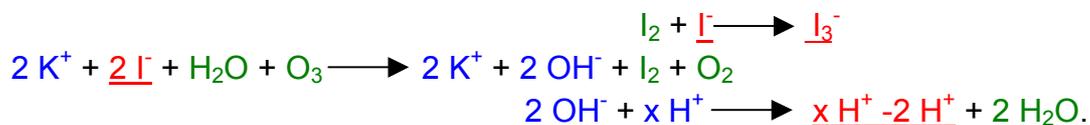
Aus diesen Werten kann nun der Faktor berechnet werden:

$$f = \frac{\Delta n_{\text{KI}} \cdot (\Lambda_{\text{K}^+}^0 + \Lambda_{\text{I}^-}^0)}{\Delta U \cdot t \cdot \dot{V}} = \frac{3,31 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot (74 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} + 77 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})}{5,272 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot 0,02 \text{ cm}^3 / \text{s}}$$

$$f = 4,74 \cdot 10^{-4} \frac{\text{S}}{\text{cm} \cdot \text{V}}$$

A: CM-Methode

Wie bereits auf der Seite 62 bemerkt, wurde durch die Abnahme der Wasserstoff-Ionen und der Iodid-Ionen ein negativer Peak erzeugt:



In dieser Reaktionsgleichung sind die Ionen **blau** gezeichnet, die zur Veränderung der Leitfähigkeit nicht beitragen, da sie vor und nach der Reaktion in der gleichen Stoffmengenkonzentration vorhanden sind. **Dunkelgrün** sind die Teilchen dargestellt, die keine Ladung besitzen und somit auch nicht an der Leitfähigkeit beteiligt sind. Die Ionen, die zur Veränderung der Leitfähigkeit beitragen, sind **rot** gekennzeichnet. Demnach verringert sich die Leitfähigkeit dadurch:

- aus der Lösung die jeweils gleiche Stoffmenge an Iodid-Ionen und Wasserstoff-Ionen entfernt werden
- ein Iodid-Ion mit dem gebildeten molekularem Iod zu einem Triiodid-Ion reagiert. Die Erhöhung der Leitfähigkeit durch die Bildung des Triiodid-Ions, das eine geringere Leitfähigkeit als ein Iodid-Ion besitzt, wird vernachlässigt. Es gilt folgendes Verhältnis zwischen der Differenz der Stoffmengenkonzentrationen der Wasserstoffionen und der Iodidionen:

$$1,5 \cdot \Delta c_{\text{H}^+} = \Delta c_{\text{I}^-} \quad (62)$$

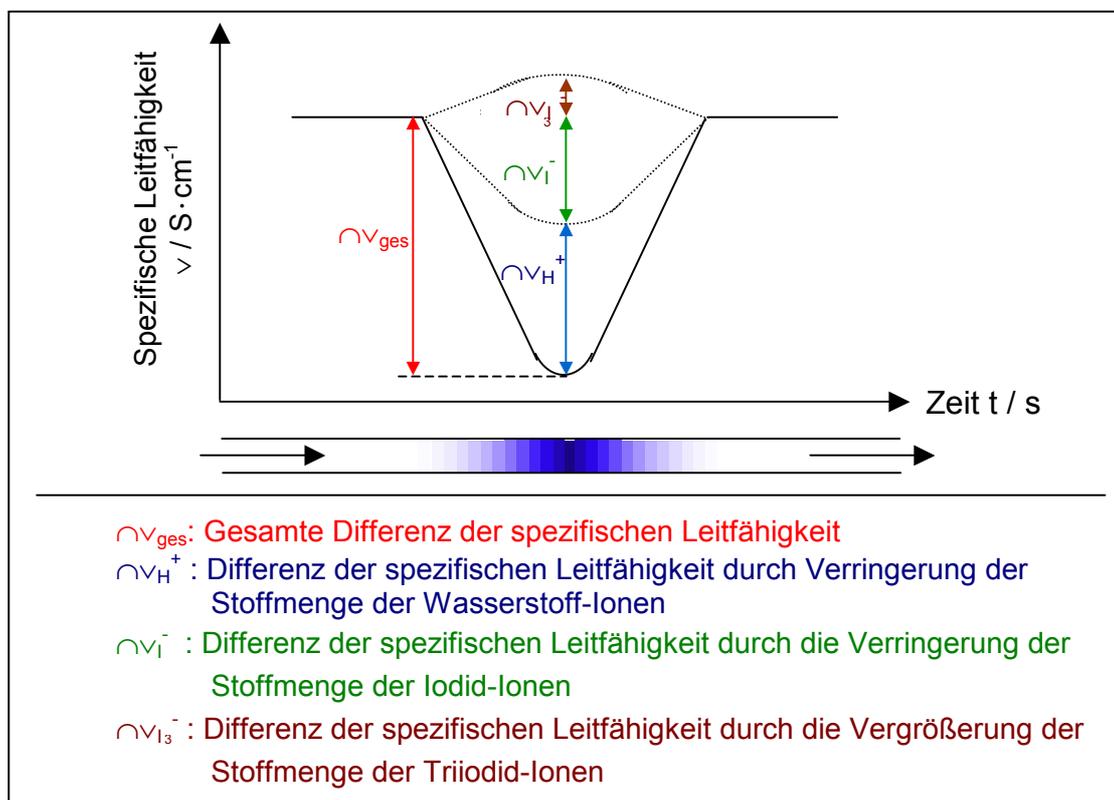


Abb. 5-9. Verlauf der Leitfähigkeit bzw. der einzelnen Beiträge zur gesamten Leitfähigkeit.

Aus der Abb. 5-9 kann folgende Gleichung gebildet werden, (ρ_{O_3} wird vernachlässigt):

$$\Delta\kappa_{\text{ges}} = \Delta\kappa_{\text{H}^+} + \Delta\kappa_{\text{I}^-} = \Delta c_{\text{H}^+} \cdot \Lambda^0_{\text{H}^+} + \Delta c_{\text{I}^-} \cdot \Lambda^0_{\text{I}^-} \quad (63)$$

Um nun auf die Leitfähigkeitsdifferenz durch Verringerung der Stoffmenge der Wasserstoff-Ionen zu kommen, wird die Gleichung (62) in die Gleichung (63) eingesetzt und nach der Differenz der Stoffmengenkonzentration der Wasserstoff-Ionen aufgelöst:

$$\Delta c_{\text{H}^+} = \frac{\Delta\kappa_{\text{ges}}}{\Lambda^0_{\text{H}^+} + 1,5 \cdot \Lambda^0_{\text{I}^-}} \quad (64)$$

Werden die Gleichungen für

- die Umrechnung des Meßwertes ($U \cdot t$) in die Leitfähigkeit ($\kappa \cdot t$) (54),
siehe Seite 66,
- die Definition der Stoffmengenkonzentration c (65),
- die Definition der Flußrate \dot{V} (66):

$$\Delta\kappa_{\text{ges}} \cdot t \hat{=} \Delta U_{\text{ges}} \cdot t \cdot f \quad (54)$$

$$\Delta c_{\text{H}^+} = \frac{\Delta n_{\text{H}^+}}{V} \quad (65)$$

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{V}{t} \quad (66)$$

in die Gleichung (64) eingesetzt und wird nach der Stoffmenge der Wasserstoff-Ionen aufgelöst:

$$\Delta n_{\text{H}^+} = \frac{\Delta U \cdot t \cdot f \cdot \dot{V}}{\Lambda^0_{\text{H}^+} + 1,5 \cdot \Lambda^0_{\text{I}^-}} \quad (67)$$

so kann aus Δn_{H^+} die Ozon-Stoffmenge berechnet werden, solange man voraussetzt, daß $-\Delta n_{\text{H}^+} = \Delta n_{\text{OH}^-}$ ist.

Die Messungen ergaben für die Fläche des Peaks einen Durchschnittswert von **18234,1 mV · s**. Daraus erhält man folgende Differenz der Stoffmenge der Wasserstoff-Ionen

$$\Delta n_{\text{H}^+} = \frac{\Delta U \cdot t \cdot f \cdot \dot{V}}{\Lambda^0_{\text{H}^+} + 1,5 \cdot \Lambda^0_{\text{I}^-}} = \frac{18,23 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot 4,74 \cdot 10^{-4} \frac{\text{S}}{\text{cm} \cdot \text{V}} \cdot 0,03 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}}{(350 + 1,5 \cdot 77) \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}} = 618 \text{ nmol}$$

Da jeweils ein Ozon-Teilchen bewirkt, daß zwei Teilchen der Wasserstoff-Ionen aus der Lösung entfernt werden (siehe Reaktionsgleichung auf Seite 65), wird die berechnete Stoffmenge durch zwei geteilt. Somit erhält man mit der CM-Methode und der Leitfähigkeitsdetektion eine Ozon-Stoffmenge von:

$$\Delta n_{\text{O}_3} = 309 \text{ nmol}$$

Wegen der notwendigerweise hohen Empfindlichkeit des Leitfähigkeitsdetektors müssen die zu vermessenden Lösungen möglichst arm an Ionen, also sehr verdünnt sein. Folglich spielen die in den Lösungen stets vorhandenen CO_2 Spuren eine gewisse Rolle als Puffer, so daß die bei der Ozon-Absorption entstandenen OH^- -Ionen nicht ausschließlich, wie hier angenommen wurde, H^+ -Ionen neutralisieren, sondern auch Anlaß zur Bildung von weniger leitfähigen HCO_3^- -Ionen sind. Wäre zudem die spezifische Leitfähigkeit von I_3^- bekannt, könnte man auch diese berücksichtigen. Beide Effekte korrigieren die hier errechnete Stoffmenge an Ozon in Richtung auf einen größeren Wert.

B: Referenzmethode

Wie die Reaktionsgleichung zeigt, wird ein Iod-Molekül gebildet, nachdem ein Ozon-Teilchen mit der Kaliumiodid-Lösung reagiert hat:



Die quantitative Bestimmung des Iods erfolgt mit der Iodometrie. Bei der Titration des Iods mit Natriumthiosulfat wird in neutraler bis schwach saurer Lösung das Thiosulfat zum Tetrathionat oxidiert:



Der Endpunkt der iodometrischen Titration ist durch die Reduktion des molekularen Iods zu Iodid gekennzeichnet. Zur Erkennung des Iods setzt man als Indikator etwas Stärkelösung zu. Stärke bildet mit Iod eine tiefblaue Verbindung. Die Glucoseketten aus Amylose sind helixartig gestaltet, wodurch im Innern kanalartige Hohlräume entstehen. In diesen kanalartigen Hohlräumen ist das Iod eingelagert, und zwar in Form von linearen Polyiodidketten, z. B. mit I_5^- -Einheiten. Diese Einheiten sind miteinander verknüpft, wodurch eine Elektronen-Delokalisierung entlang der Kette erleichtert wird und sich das Auftreten der tiefblauen Farbe erklären läßt.

Die Titrations ergaben einen Durchschnittsverbrauch von 0,8 ml einer Natriumthiosulfat-Lösung mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0,001 \text{ mol/l}$. Da jeweils zwei Natriumthiosulfat-Teilchen mit einem Iod-Teilchen reagieren, muß die berechnete Natriumthiosulfat-Stoffmenge durch zwei geteilt werden, um die Iod-Stoffmenge bzw. die Ozon-Stoffmenge zu erhalten. Somit erhält man mit der Referenz-Methode und der Iodometrie eine Ozon-Stoffmenge von:

$$\Delta n_{\text{O}_3} = 400 \text{ nmol} \quad .$$

4. Schlußbetrachtung

Die erzielten Meßwerte für die Variation der Gasflußrate und der Anreicherungszeit zeigen eine Konstanz der Ozon-Konzentration in dem hergestellten Ozon-haltigen Gasmisch. Zum anderen bedeutet dies, daß unter diesen dargestellten Bedingungen (Gasflußrate, Konzentration der Kaliumiodid-Lösung, Volumen der Makroporen, Anreicherungszeit) noch keine Sättigung in der CM-Zelle erfolgt. Außerdem kann bei der CM-Methode hervorgehoben werden, daß sich noch Ozon-Stoffmengen im nmol-Bereich erfassen lassen. Zwischen den Ozon-Stoffmengen von 25 nmol bis 800 nmol waren die gemessenen Kurven linear.

Bei dieser Methode handelt es sich um ein Absolutverfahren, wenn vorausgesetzt werden kann:

- daß alle Λ -Werte, der an der Leitfähigkeitsänderung beteiligten Ionen, bekannt sind und
- daß sich in der Absorptionslösung keine Substanz befindet, die eine puffernde Wirkung aufweist.

Können diese Voraussetzungen nicht erfüllt werden, so müssen sich die Meßwerte, die mit der CM-Methode ermittelt werden, auf eine Referenzmethode beziehen.

Für Laborbedingungen ist eine quantitative Ozon-Bestimmung möglich, da sich außer Sauerstoff und Ozon keine weiteren Stoffe im Gas befinden, die Iodid zu Iod oxidieren. In einem Realgas können Stoffe wie u.a. Hydroxylradikal $\text{HO}\cdot$, Wasserstoffperoxid, Hydroperoxidradikal $\text{HO}_2\cdot$, weitere atmosphärische Photooxidantien und Stickoxide NO_x ebenfalls Iodid zu Iod oxidieren. Da diese allerdings nur im sauren oder neutralen Milieu reagieren, während Ozon auch im alkalischen Milieu wirkt, kann man die Konzentration von Ozon mit dieser Methode getrennt von den anderen Stoffen bestimmen.