

Teil 1:  
Entstehung, Vorkommen, Analyse

---

# Bodennahes Ozon in der Troposphäre: Entstehungs- und Abbaumechanismen

I. Barnes und K.H. Becker  
Bergische Universität-GH Wuppertal

## 1 Einleitung

Bodennahes Ozon ( $O_3$ ) ist Ozon in der untersten Schicht der Atmosphäre, dessen Konzentration durch Emissionen, Sonneneinstrahlung und meteorologische Effekte starken tageszeitlichen Schwankungen unterworfen ist (Kames und Schmidt, 1993).

Der Mensch hat die Erdatmosphäre in den letzten hundert Jahren durch Emissionen aus Industrieanlagen, Kraftwerken, Pkws usw. in ihrer Spurengaszusammensetzung meßbar beeinflußt. In Ballungsräumen entsteht im Sommer in Bodennähe eine erhöhte Ozonproduktion und im Winter ein erhöhter Ozonabbau. Die bei Sonneneinstrahlung infolge photochemischer Vorgänge erhöhte Ozonbildung geht auf die vermehrte Emission der Vorläufer  $VOC$ <sup>1)</sup> und  $NO_x$  ( $NO_x = NO + NO_2$ ) zurück. Der erhöhte Abbau im Winter und während der Nachtstunden wird dagegen hauptsächlich von den  $NO_x$ -Emissionen beeinflußt, da dann die photochemische Ozonproduktion fehlt, die bei ausrei-

chender Sonneneinstrahlung den Ozonabbau weit übertrifft. Modellmessungen sowie Trendmessungen einiger europäischer und amerikanischer Observatorien deuten darauf hin, daß vor etwa 100 Jahren die mittlere Ozonjahreskonzentration in Bodennähe unter  $30 \mu g/m^3$  (15 ppbv) lag; heute liegt die Konzentration in der freien Troposphäre auf der Nordhemisphäre bei ca.  $80 \mu g/m^3$  (40 ppbv), in Bodennähe zwischen  $30$  und  $70 \mu g/m^3$  (35 ppbv). Das führt zu dem Schluß, daß sich infolge der  $NO_x$ -Emissionen die Ozonhintergrundkonzentration während der letzten 100 Jahre mehr als verdoppelt haben kann.

Inzwischen wird das Phänomen des Photosmogs<sup>2)</sup> in allen Ballungsgebieten beobachtet, auch in West- und Nordeuropa, wo nach landläufiger Meinung die Sonneneinstrahlung geringer ist. Nach dem heutigen Wissensstand ist

---

<sup>1)</sup>  $VOC$  ist die englische Abkürzung für „Volatile Organic Compounds“ (leichtflüchtige organische Verbindungen). Die  $VOC$ -Emissionen bestehen aus zahlreichen sehr verschiedenen, kohlenstoffhaltigen Substanzen wie Alkane, Alkene, Aldehyde, Alkohole, Aromaten, Terpene usw. mit unterschiedlichem chemischem Verhalten.

---

<sup>2)</sup> Photochemischer Smog oder Photosmog wurde in den vierziger Jahren zuerst in Los Angeles beobachtet. Augenreizungen, Kopfschmerzen, Ernteschäden und vorzeitiges Brüchigwerden von Produkten aus Naturgummi waren die direkten Folgen. Äußeres Zeichen für Photosmog ist die Ausbildung von Oxidantien. Als Leitsubstanz des Photosmogs wird Ozon angesehen. Da die Atmosphäre unter dem Einfluß des Sonnenlichtes aktiviert wird und dabei ein oxidativer Abbau der Spurengase auftritt, wird der Vorgang auch als Photooxidation bezeichnet.

# Bodennahe Ozon in der Troposphäre: Entstehungs- und Abbaumechanismen

auch unter Reinfluftbedingungen der stratosphärische Anteil an der troposphärischen Ozonkonzentration mit ca. 20 % vergleichsweise gering. Es gibt eine durch „natürliche“ und „anthropogene“ Vorläuferemissionen bedingte Ozonbildung in der Troposphäre, durch die die Ozonhintergrundkonzentration entscheidend mitbestimmt wird.

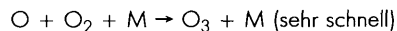
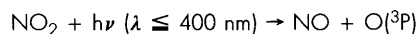
Auch in Reinfluftgebieten wird eine erhöhte Ozonbildung beobachtet. Dort sind an den VOC-Vorläufersubstanzen auch natürliche Emissionen von Pflanzen (Isopren und Terpene) beteiligt, während  $\text{NO}_x$  aus den Ballungszentren über Transport herangeführt wird. In Europa wurden kurzzeitige Ozonspitzenkonzentrationen von über  $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (300 ppbv) beobachtet. Bei intensiver Sonneneinstrahlung und schwacher Luftbewegung werden vor allem im Südwesten von Deutschland und östlich von Wien häufig 1/2-h-Konzentrationsspitzen von 300 bis  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (150-200 ppbv) gegen Mittag registriert. Auf dem Lande, insbesondere in Höhe der Mittelgebirge, beobachtet man vor allem mittelhohe Konzentrationen zwischen 200 und  $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$  über längere Zeiten. Hohe Ozonkonzentrationen sind meistens mit Großwetterlagen verbunden, bei denen die mittäglichen Ozonwerte im Sommer von der Nordsee bis zum Alpenrand überall ansteigen. Die Kenngrößen der Ozonmessungen, max. 1/2-h-Konzen-

trationen — Monats- und Jahresmittelwerte, werden regelmäßig in Berichten der Landesanstalten und des Umweltbundesamtes veröffentlicht.

## 2 Ozonchemie in der Troposphäre

### Ozonbildung

Die Reaktionsabläufe in Photosmoggemischen, die zur Ozonbildung führen, sind sehr komplex und sollen hier auf vereinfachte Weise beschrieben werden. Die einzige Photoreaktion, die direkt zur Ozonbildung führt, ist die  $\text{NO}_2$ -Photolyse, die bereits bei Sonnenlicht knapp oberhalb von 400 nm einsetzt:



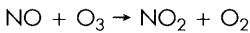
Die Photolysefrequenz, ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der  $\text{NO}_2$ -Photolyse, beträgt im Sommer während der Mittagszeit in Deutschland etwa:

$$J_{\text{NO}_2} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$d[\text{O}_3]/dt = J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2]$$

Daraus ergibt sich bei  $[\text{NO}_2] = 10 \text{ ppb}$  eine Ozonbildungsrate von 250 ppb/h. Es kann sich dabei aber kein „Überschußozon“ bilden, da  $\text{O}_3$  durch die

schnelle Rückreaktion mit NO immer wieder verbraucht wird:



Im photostationären Gleichgewicht, wenn Ozonbildung und Ozonvernichtung mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen, ergibt sich für die Ozonkonzentration:

$$[\text{O}_3]_s = \frac{J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2]}{k_{\text{NO}+\text{O}_3}[\text{NO}]}$$

mit  $J_{\text{NO}_2}/k_{\text{NO}+\text{O}_3} = 16$  (ppb) im Sommer mittags

In einem solchen System läuft während eines Tages der Zyklus  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  viele Male ab, bestimmt durch die dimensionslose Größe  $P_d$ :

$$\int_{\text{Tag}} J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] dt = P_d$$

Im Winter beträgt  $P_d$  etwa 50 und steigt im Sommer auf 250 an.

### Bildung von „Überschußozon“

Überschüsse an troposphärischem Ozon entstehen

□ durch Transport aus Ozonkonzentrationsfeldern, die sich an Vortagen in höheren Bereichen der Mischungsschicht gebildet haben.

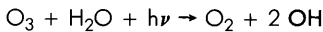
□ durch effiziente VOC-Oxidation über eine OH-Radikalkette, die sich in Gegenwart von  $\text{NO}_x$  ausbildet, wobei NO durch  $\text{RO}_2$ - bzw.  $\text{HO}_2$ -Radikale und nicht durch  $\text{O}_3$  zu  $\text{NO}_2$  oxidiert wird, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1:  
Reaktionen, die an der  $\text{O}_3$ - bzw. Photosmogbildung beteiligt sind

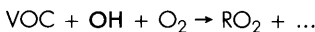
<b>Initialschritt</b>
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}$
<b>Kettenfortpflanzung (Radikalumwandlung und Radikalrückführung)</b>
$\text{VOC} + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2 + \dots$ $\text{RO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{RO}_2 + \text{NO}_2$ $\text{RO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}'\text{CHO} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$ $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$
<b>Kettenverzweigung</b>
$\text{R}'\text{CHO} + \text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{HO}_2 + \dots$
<b>Kettenabbruch (Radikalverluste)</b>
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ $\text{HO}_2 + \text{RO}_2 \rightarrow \text{ROOH} + \text{O}_2$ $\text{RO}_2 + \text{R}'\text{O}_2 \rightarrow \text{Alkohole, Aldehyde etc.}$ $\text{RO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{RO}_2\text{NO}_2$
<b>Ozonbildung</b>
$\text{NO}_2 + \text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3$ <b>direkte <math>\text{O}_3</math>-Bildung</b> $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ <b>„Titrationsreaktion“</b>

# Bodennahes Ozon in der Troposphäre: Entstehungs- und Abbaumechanismen

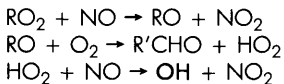
Initialreaktion:



Kettenfortpflanzung:



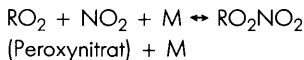
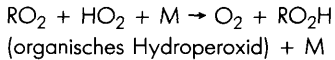
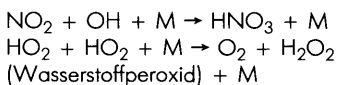
Das Schema in Tabelle 1 macht deutlich, daß während des stufenweisen Abbaus von VOC die Kettenfortpflanzungs- und Verzweigungsschritte gegenüber den Abbruchschritten überwiegen müssen. Jeder Fortpflanzungsschritt in der Radikalkette ist mit einer erneuten Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> verbunden:



Diese Schritte führen im Sonnenlicht über NO<sub>2</sub>-Photolyse zur Überschußozonbildung, wenn die Raten der Reaktionen die Rate der Reaktion NO + O<sub>3</sub> übertreffen.

Wenn NO weitgehend in NO<sub>2</sub> umgewandelt ist, erreicht die Ozonkonzentration ihr Maximum. Danach überwiegen Kettenabbruch-Reaktionen.

Kettenabbruch:



Die wichtigste Kettenabbruch-Reaktion ist dabei die Reaktion der OH-Radikale mit NO<sub>2</sub>, die zur Bildung von Salpetersäure führt. Wenn die Konzentration an NO<sub>2</sub> und NO durch Umwandlung in Nitrat und HNO<sub>3</sub> abgenommen hat, treten andere Radikalreaktionen als Kettenabbruchreaktionen in den Vordergrund. Gleichzeitig nimmt die Bildung von Photooxidantien<sup>1)</sup> ab. Die Radikalreaktionen, die zu Peroxyverbindungen und organischen Säuren führen, gewinnen an Bedeutung. Laboruntersuchungen

---

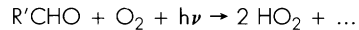
<sup>1)</sup> Photooxidantien sind sekundäre Luftverunreinigungen, die während der Ausbreitung eines komplexen Vorläufergemisches durch photochemische Reaktionen erst Stunden bis Tage nach der Emission der Vorläufer entstehen. Unter Oxidantien und photochemischen Luftverunreinigungen im weiteren Sinne kann man die unter dem Einfluß des Sonnenlichts gebildeten Reaktionsprodukte der Spurengase Stickstoffoxide und Kohlenwasserstoffe verstehen. Im allgemeinen müssen zu den Photooxidantien neben Ozon (O<sub>3</sub>) die Radikale OH, HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> (R bedeutet organischer Rest), NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HNO<sub>3</sub>, Aldehyde und andere Carbonylverbindungen, organische Säuren, Peroxoverbindungen wie Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid, Peroxyessigsäure, Peroxysalpetersäure, organische Nitrate, Peroxyacetylnitrat (PAN) und andere Peroxynitrate gerechnet werden. Als Leitsubstanz der Photooxidantien kann Ozon angesehen werden, da diese Komponente mengenmäßig bei weitem überwiegt.

zeigen, daß sich dieser Kettenab-  
bruch vor allem bei Peroxyacetylradik-  
alen,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ , auswirkt. Neben  
Peroxyacetylnitrat (PAN;  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{-}$   
 $\text{NO}_2$ ) werden auch Peroxypropionyl-  
nitrat (PPN) und Peroxybenzoylnitrat  
(PBzN) in der Luft gefunden, aller-  
dings in viel kleineren Konzentratio-  
nen als PAN. PAN ist eine wichtige  
Kenngröße für das Photooxidantien-  
system.

Mit deutlich abfallenden  $\text{NO}_x$ -Konzen-  
trationen in Reingluftgebieten gewinnen  
auch  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ - sowie  $\text{RO}_2 + \text{RO}_2'$ -  
Reaktionen als Kettenabbruchschritte an  
Bedeutung.

Die Ozonbildung verstärkende Schritte  
im Schema der Tabelle 1 stellen die Ket-  
tenverzweigungen über Photolyse von  
Ketonen und Aldehyden dar, die beim  
oxidativen Abbau höherer VOC-Kompo-  
nenten entstehen.

Kettenverzweigung:



Der zeitliche Verlauf der photochemi-  
schen Smog-Bildung wird im Labor-  
experiment für ein Gemisch aus Luft,  
Propen ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ) und  $\text{NO}$  in  
Abbildung 1 dargestellt und spiegelt in  
etwa die Chemie der verschmutzten  
Außenluft wider.

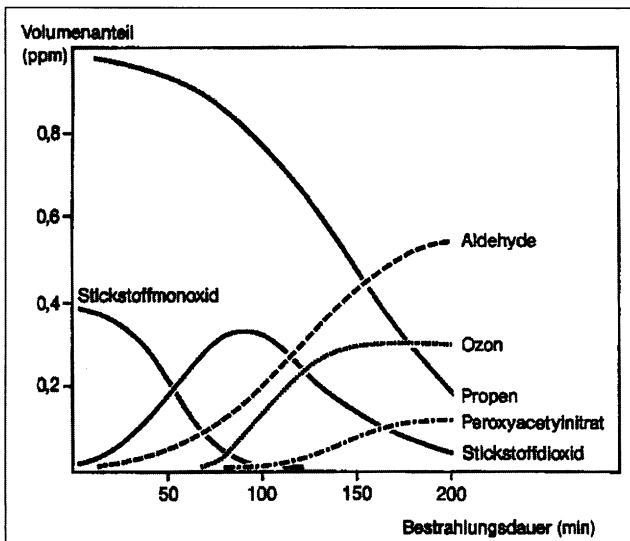


Abbildung 1:  
Photooxidantienbildung  
bei der Bestrahlung eines  
 $\text{NO}/\text{Propen}$ -Gemisches  
in Luft

# Bodennahe Ozon in der Troposphäre: Entstehungs- und Abbaumechanismen

## Zusammenfassung der Quellen und Senken des troposphärischen Ozons

### Ozonquellen

(Die Zahlen sind nur grobe Abschätzungen)

#### — Transport aus der Stratosphäre

(Ein geringer Teil des troposphärischen Ozons stammt aus der Stratosphäre: 20 %.)

#### — Photochemische Prozesse in der Troposphäre

(Entgegen früheren Annahmen wird mehr Ozon durch photochemische Vorgänge in der Troposphäre selbst erzeugt. Oxidation von CO und VOC in der Troposphäre:

- a) Oxidation von NO durch HO<sub>2</sub>: 52 %
- b) Oxidation von NO durch CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: 19 %
- c) Oxidation von NO durch RO<sub>2</sub>: 9 %

### Ozonsenken

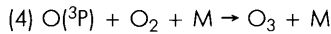
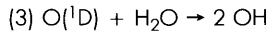
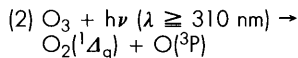
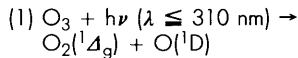
#### — Trockene Deposition am Boden:

22 %

#### — Chemische Reaktionen:

- a) O(<sup>1</sup>D) + H<sub>2</sub>O, O(<sup>1</sup>D) aus Photolyse von Ozon bei 300 nm 33 %
- b) Reaktion O<sub>3</sub> + OH/HO<sub>2</sub> 38 %
- c) Reaktion O<sub>3</sub> + Alkene 3 %
- d) andere 4 %

Unter den Photodissoziationsprozessen in der Troposphäre ist die Bildung von angeregten Sauerstoffatomen durch die Photolyse von Ozon unterhalb 310 nm (1) der bei weitem wichtigste Schritt, da O(<sup>1</sup>D) in einer schnellen Folgereaktion mit H<sub>2</sub>O OH-Radikale bildet:



Die Photolyse von Ozon im langwelligen Spektralbereich (2) erfolgt unter Bildung von Produkten im elektronischen Grundzustand. In der Troposphäre ist diese Reaktion wegen der raschen Rückbildung von Ozon durch Dreierstoßrekombination der Produkte ohne chemische Bedeutung.

Die Reaktion von Ozon mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen nennt man Ozonolyse. Bei den Gasphasenreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Ozon geht man zunächst von einer Addition des O<sub>3</sub> an die C=C-Doppelbindung aus. Hierbei soll sich ein Molozonid bilden, welches schnell in eine Carbonyl-

verbindung und ein energiereiches, sogenanntes Criegee-Biradikal (-CHOO) zerfällt. Das angeregte Criegee-Biradikal soll dabei unter Bildung stabiler Produkte und Radikale zerfallen oder teilweise stabilisiert werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Alken-Ozonreaktionen sind klein im Vergleich zu entsprechenden OH-Reaktionen. Wegen der höheren Ozonkonzentrationen können allerdings die Ozonreaktionen höherer Alkene mit OH-Radikalreaktionen konkurrieren. Ozon reagiert relativ schnell mit biologischen Alkenen, die über Waldgebieten emittiert werden. Dabei entstehen als Produkte neben Carbonsäuren auch Wasserstoffperoxid und organische Hydroperoxide.

Zur Vollständigkeit sei auch noch erwähnt, daß Ozon mit Stickstoffdioxid zu  $\text{NO}_3$ -Radikalen reagiert, die ihrerseits schneller mit VOC-Komponenten reagieren als  $\text{O}_3$  selbst. Mit diesem Mechanismus wird auch während der Nacht eine begrenzte VOC-Oxidation weiterlaufen.

Ozon, aber auch andere Photooxidantien, beschleunigen die Oxidationsvorgänge in Regen- und Nebeltröpfchen, z.B. die Bildung von Schwefelsäure aus der  $\text{SO}_2$ -Oxidation (Saurer Regen).

### 3 Kontrollstrategien zur Minderung der Ozon-/Photooxidantienbildung

Heute ergibt sich die Frage nach einer optimalen Kontrollstrategie zur Verhinderung der Oxidantienbildung im Photo-smog. Die Entwicklung geeigneter Maßnahmen setzt allerdings voraus, daß die Ozon-Vorläuferbeziehungen verläßlich beschrieben werden können. Alle organischen Gase, aber auch CO sowie die Stickoxide wirken als Vorläufer an der troposphärischen Ozonbildung mit. Liegen die organischen Gase und CO gegenüber  $\text{NO}_x$  weit im Überschuß vor, wird die Ozonbildungsgeschwindigkeit hauptsächlich durch die Verfügbarkeit von  $\text{NO}_x$  bestimmt, im umgekehrten Fall von VOC. Aus empirischen Daten hat sich für US-Ballungszentren ergeben, daß sich nahe den Emissionsquellgebieten vormittags für ein Konzentrationsverhältnis von  $[\text{VOC}] / [\text{NO}_x] \sim 10$  sehr schnell hohe Ozonkonzentrationen aufbauen; hierbei wird [VOC] in ppbC und  $[\text{NO}_x]$  in ppb angegeben (Ozon-IsoPLEthen). In Zukunft kann damit gerechnet werden, daß wegen weiterhin ansteigender Methanemissionen einerseits und Begrenzung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen in hochentwickelten Industrieländern andererseits die troposphärische Ozonbildung global gesehen eher langsamer wird, die großräumige Ozonhintergrundkonzentration also wieder abnimmt.



# Bodennahe Ozon in der Troposphäre: Entstehungs- und Abbaumechanismen

Systematische Smogkammer-Experimente haben zur Festlegung eines Iso-plethenschemas geführt, demzufolge je nach  $(\text{VOC})/(\text{NO}_x)$ -Mischungsverhältnis während des Vormittags von 6 bis 9 Uhr eine notwendige VOC-Emissionsreduzierung zur Einhaltung eines 1-h- $\text{O}_3$ -Grenzwertes in der US-Luftreinhaltestrategie festgelegt wurde. Diese Strategie der US-EPA wird jedoch infolge der VOC-Mischungen und eines größeren Anteils biogener VOC-Emissionen an der Oxidantienbildung z.Z. kritisch überprüft. Nach dem US-EPA-Ansatz und nach empirischen Erfahrungen aus Los Angeles gilt allerdings immer noch die folgende Abschätzung:

$$(\text{VOC})/(\text{NO}_x) \text{ (in ppbC/ppb)} > 10$$

zwischen 6.00 bis 9.00 Uhr

$\text{NO}_x$ -Reduzierung drückt die  $\text{O}_3$ -Spitzenkonzentration gegen Mittag in der städtischen Abgasfahne herunter.

$$(\text{VOC})/(\text{NO}_x) \text{ (in ppbC/ppb)} < 10$$

zwischen 6.00 bis 9.00 Uhr

VOC-Reduzierung drückt die  $\text{O}_3$ -Spitzenkonzentration gegen Mittag in der städtischen Abgasfahne herunter.

## Schrifttum

Ozon und Begleitsubstanzen im photochemischen Smog. VDI-Berichte 270, VDI-Verlag, Düsseldorf 1977

Air Pollution by Photochemical Oxidants. Hrsg.: R. Guderian, Springer-Verlag, Heidelberg 1985

Atmosphärische Spurenstoffe und ihr physikalisch-chemisches Verhalten. Hrsg.: K.H. Becker und J. Löbel, Springer-Verlag, Heidelberg 1985

P. Fabian: Atmosphäre und Umwelt. 2. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg 1987

B.J. Finlayson-Pitts and J.N. Pitts Jr.: Atmospheric Chemistry. John Wiley & Sons, New York 1986

J.H. Seinfeld: Urban Air Pollution: State of the Science. Science 243, S. 745 (1989)

Ozon-Symposium in München, Juli 1991, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, TÜV Akademie Bayern / Hessen, München 1991

J. Kames und R.W.H. Schmidt: Ozon-Meßinstrumente für die Stratosphäre und die Troposphäre. Labor 2000, 6 (1993)

VDI-Lexikon Umwelttechnik. Hrsg.: F.J. Dreyhaupt, VDI Verlag, Düsseldorf 1994

# Anhang

## Verwendete Einheiten bei der Messung des Ozons

Die Konzentrationen werden vorzugsweise in Masse/Volumen, z.B.  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , angegeben.

## Ozonpartialdichte $\rho$

Angabe der Ozonkonzentration in  $\text{mg Ozon}/\text{m}^3$  Luft; gebräuchlich in der Messung des bodennahen Ozons;

$$\rho [\mu\text{g}/\text{m}^3] = 1,96 \cdot \text{Volumenmischungsverhältnis [ppb]} \text{ für } p = 1013 \text{ mbar und } T = 25^\circ\text{C}$$

In der Luftchemie ist es dagegen üblich, die Konzentration in Volumenmischungsverhältnissen anzugeben

## Volumenmischungsverhältnis

Verhältnis aus dem Volumenanteil der Ozonteilchen zum betrachteten Luftvolumen = molares Mischungsverhältnis

1 ppmv	=	parts per million;	Volumenmischungsverhältnis	$1:10^6$
1 ppbv	=	parts per billion;	Volumenmischungsverhältnis	$1:10^9$
1 pptv	=	parts per trillion;	Volumenmischungsverhältnis	$1:10^{12}$

Zwischen der Massenkonzentration und dem Volumenmischungsverhältnis besteht die Beziehung:

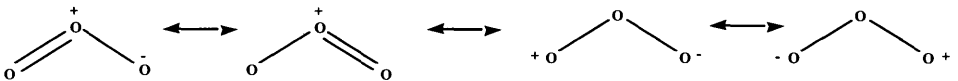
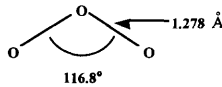
$$(\mu\text{g}/\text{m}^3) = 8,32 \cdot 10^{-2} \cdot (273 + t) \cdot M^{-1} \cdot p^{-1} \text{ (ppmv)}$$

M: relative molare Masse des Ozons, t: Temperatur in  $^\circ\text{C}$ , p: Luftdruck in bar

$$90 \text{ ppbv} \sim 180 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

## Chemisch-physikalische Eigenschaften des Ozons

Ozon (griech.: Ozein = nach etwas riechen) ist ein farbloses, äußerst giftiges Gas, das in Form des Sauerstoffs mit drei Sauerstoffatomen im Molekül vorhanden ist.



Ozon ist ein Reizgas für Mensch und Tier und hat eine schädigende Wirkung auf die Vegetation. Beim Menschen reizt O<sub>3</sub> u.a. Augen und Schleimhäute, schädigt die Atemwege und führt zu Nasenbluten, Bronchitis und Lungenödem. Verwendet wird O<sub>3</sub> u.a. zum Bleichen von Fetten, Ölen, Wachsen, Papier, Zellstoff und Textilien, zum Entkeimen von Schwimmbädern und zum Sterilisieren von Trinkwasser usw.

# Ozonkonzentration in der Umwelt

D. Jost

Umweltbundesamt, Berlin

Ozon spielt in der Erdatmosphäre eine Doppelrolle.

In den Luftschichten oberhalb 10 km, der Stratosphäre, befindet sich der Hauptanteil dieses Gases (über 90 %). Dort übt Ozon die lebenswichtige Funktion eines Filters gegen den schädlichen ultravioletten Anteil der Sonnenstrahlung (UV-B) aus. In dieser Luftschicht wird Ozon durch Chlor und Brom aus Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW), Halonen und anderen halogenhaltigen Stoffen abgebaut. Inzwischen sind im Rahmen des Montrealer Protokolls weltweit Vereinbarungen getroffen worden, um die Emissionen dieser Stoffe zu verringern. Herstellung und Verwendung von FCKW werden weltweit bis Ende 1995 beendet (Ausnahmen für Entwicklungsländer). Trotzdem wird sich der Abbau des stratosphärischen Ozons in den nächsten zehn Jahren voraussichtlich eher noch verstärken, da FCKW so lange brauchen, um in die Stratosphäre zu gelangen und dort eine lange Lebensdauer aufweisen. Der größte Ozonabbau (über 50 %) wird über dem Südpol im Oktober/November beobachtet (das sogenannte Ozonloch). In unseren Breiten findet ein verstärkter Abbau im Februar/März statt. So wurden 1993 zeitweise bis zu 20 % des Ozons über Europa abgebaut. Diese Ozonverluste regenerieren sich nach einigen Wochen wieder weitgehend. Der bleibende Ver-

lust an stratosphärischem Ozon über Europa beträgt derzeit etwa 5 % pro Dekade (zehn Jahre).

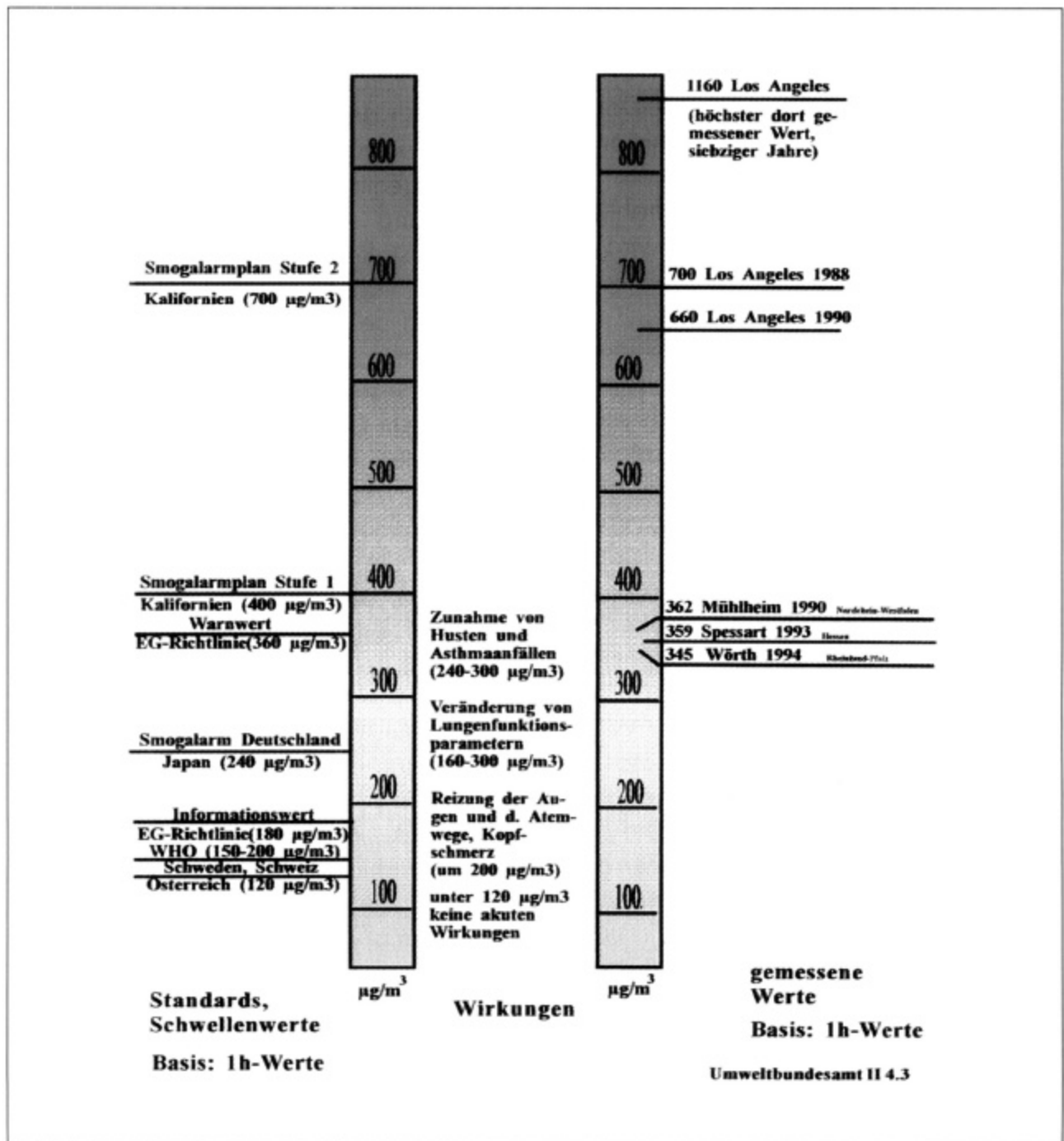
In den unteren Luftschichten und insbesondere in der bodennahen Luft tritt Ozon sowohl natürlich — aus der Höhe heruntergemischt — als auch als Luftverunreinigung — photochemisch gebildet aus Stickstoffoxiden, flüchtigen organischen Luftverunreinigungen und Luft-sauerstoff bei intensiver Sonneneinstrahlung — im sogenannten Sommersmog auf. Zu diesen Photooxidantien gehören neben dem Ozon weitere Luftverunreinigungen mit freilich geringerer Konzentration: Peroxyacetylnitrat, Salpetersäure, Formaldehyd, Peroxide u.a.m. Ozon ist die Leitkomponente des Sommersmogs, da sein Anteil an diesem Gemisch von Chemikalien etwa 90 % ausmacht.

Wichtig ist: Für hohe Ozonkonzentrationen müssen alle drei Voraussetzungen erfüllt sein (Vorhandensein der Schadstoffe  $\text{NO}_x$  und VOC sowie intensive Sonnenstrahlung). Fehlt einer dieser drei Faktoren, bildet sich Ozon nur in geringem Ausmaß.

Die längsten, durchaus leidvollen Erfahrungen mit Sommersmog sammelten vor allem die Bewohner der Bucht von Los Angeles. Abbildung 1 (siehe Seite 26) faßt die wichtigsten Schwellenwerte der

# Ozonkonzentration in der Umwelt

Abbildung 1:  
Maximale Ozon-Meßwerte, Schwellenwerte und Wirkungen auf den Menschen



Ozonkonzentration und hervorragende Meßwerte der Ozonkonzentration zusammen.

In Tabelle 1 ist grob die Entwicklung der Emissionen für die Ozonvorläufersubstanzen  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  plus  $\text{NO}_2$ ) und VOC (flüchtige organische Luftverunreinigungen) mit denen für  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}_2$  als Vergleich zusammengefaßt. Hinter der Summenbezeichnung VOC ist eine Vielzahl organischer Verbindungen versteckt, die in unterschiedlichem Ausmaß und vor allem mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten zur Bildung von Photooxidantien beitragen. Zur Orientierung sind in Tabelle 2 (siehe Seite 28) Gruppierungen von Chemikalien zusammen mit ihrem relativen Ozonbildungspotential zusammengestellt.

NM-VOC (NM = no methane) werden zu etwa 41 % bei der Verwendung von Lösemitteln freigesetzt. Die Anwendungen reichen von Farben und Lacken, Abbeizern, Reinigungsmitteln bis zu großen Druck- und Lackieranlagen. Beim Verkehr (Anteil 43 %) emittieren NM-VOC überwiegend aus dem Auspuff von Pkw mit Ottomotoren (unverbrannter Kraftstoff) und durch die Verdampfung von Kraftstoffen aus dem Tank, dem Kraftstoffsystem und an Tankstellen.

Die Ozonkonzentrationen werden heute an ca. 325 Bodenstationen in Deutschland gemessen. Die Stationen gehören größtenteils zu den Meßnetzen der Bundesländer; mehr als 30 Ozon-Meßstationen betreibt das Umweltbundesamt.

Tabelle 1:  
Entwicklung der Emissionen in Deutschland

Luftverunreinigung		1975	1985	1992 <sup>2)</sup>	(2005) <sup>3)</sup>
$\text{CO}_2$	Mt	1 000 (10) <sup>1)</sup>	1 100 (10)	900 (15)	800
$\text{NO}_x$ ( $\text{NO}_2$ )	kt	3 000 (30)	3 500 (40)	2 900 (60)	2 300
NM-VOC	kt	3 300 (40)	3 300 (40)	2 800 (60)	2 400
$\text{SO}_2$	kt	7 800 ( 1)	7 800 ( 1)	3 900 ( 2)	1 000

<sup>1)</sup> Anteil des Verkehrs in Prozent

<sup>2)</sup> Schätzung

<sup>3)</sup> grobe Schätzung

# Ozonkonzentration in der Umwelt

Tabelle 2:  
Potential zur Bildung von Ozon

VOC	rel. Einheiten <sup>1)</sup>
Alkane z.B. n-Hexan	bis ca. 25 22,5
Aromate z.B. o-Xylol	bis ca. 50 48,3
Olefine z.B. 2-Buten	bis ca. 400 371
zum Vergleich Ethylen	100
Kfz-Abgase (Otto-Motor, Diesel)	ca. 60
Lösemittel	ca. 40

<sup>1)</sup> Reaktivität mit OH-Radikalen

Der aktuelle Ozongehalt in der bodennahen Luft wird im wesentlichen durch die jeweiligen meteorologischen Gegebenheiten bestimmt, das heißt, durch Dauer und Intensität der Sonneneinstrahlung. Die emissionsseitigen Voraussetzungen für die Ozonbildung sind durch hohe Emissionen von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) und flüchtigen organischen Verbindungen (NM-VOC) praktisch stets erfüllt.

Mitte der achtziger Jahre, während der Zeit der höchsten Emissionen, waren die Ozonwerte wegen mehr oder weniger verregneter Sommer relativ niedrig. Seit 1989 herrschte meist während des Sommers sonniges Wetter, weshalb auch entsprechend höhere Ozonwerte zu verzeichnen sind. Im Zeitraum 1990 bis

1994 wurden die höchsten Konzentrationen mit knapp über  $360 \mu\text{g}/\text{m}^3$  gemessen.

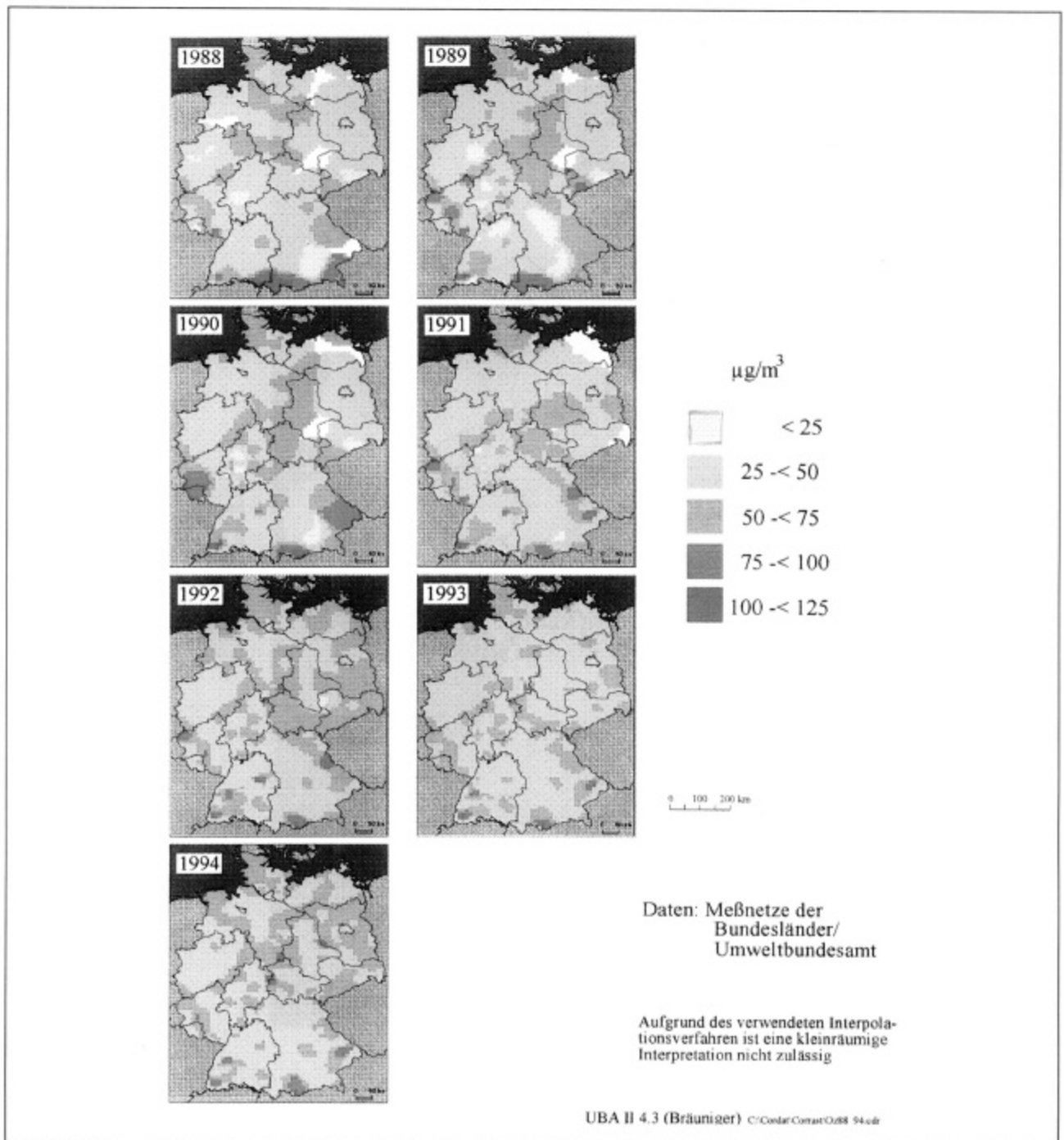
Diese Entwicklung läßt sich auch in der Darstellung der Jahresmittelwerte der Ozonkonzentrationen (Abbildung 2) erkennen, obwohl diese Langzeitwerte dem wichtigsten Charakteristikum, den kurzzeitigen, wetterabhängigen Episoden hoher Konzentration, nicht Rechnung tragen.

Hohe Ozonkonzentrationen treten in Europa weiträumig und episodenhaft über mehrere Tage auf. Die Abbildungen 3 und 4 (siehe Seite 30 f.) vermitteln hiervon einen Eindruck:

Die höchsten Konzentrationen treten nachmittags und am Rande von Ballungsgebieten auf; Episoden hoher Ozonkonzentration bilden sich weiträumig, grenzüberschreitend und über mehrere Tage.

Auswertungen langjähriger Ozonmessungen lassen seit Ende des vorigen Jahrhunderts eine langfristige Zunahme der mittleren Ozonkonzentration erkennen. Wenn in den 80er und 90er Jahren dieses Jahrhunderts Situationen mit etwa  $240 \mu\text{g}$  Ozon/ $\text{m}^3$  in Europa auftreten, so sind hierfür — sehr grob — Anteile von jeweils  $\frac{1}{4}$  für natürliches Ozon, globaler anthropogener Hintergrund, weiträumig-

Abbildung 2:  
Ozon-Jahresmittelwerte 1988 bis 1994





# Ozonkonzentration in der Umwelt

Abbildung 3:  
Anzahl der Überschreitungen vo  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1994

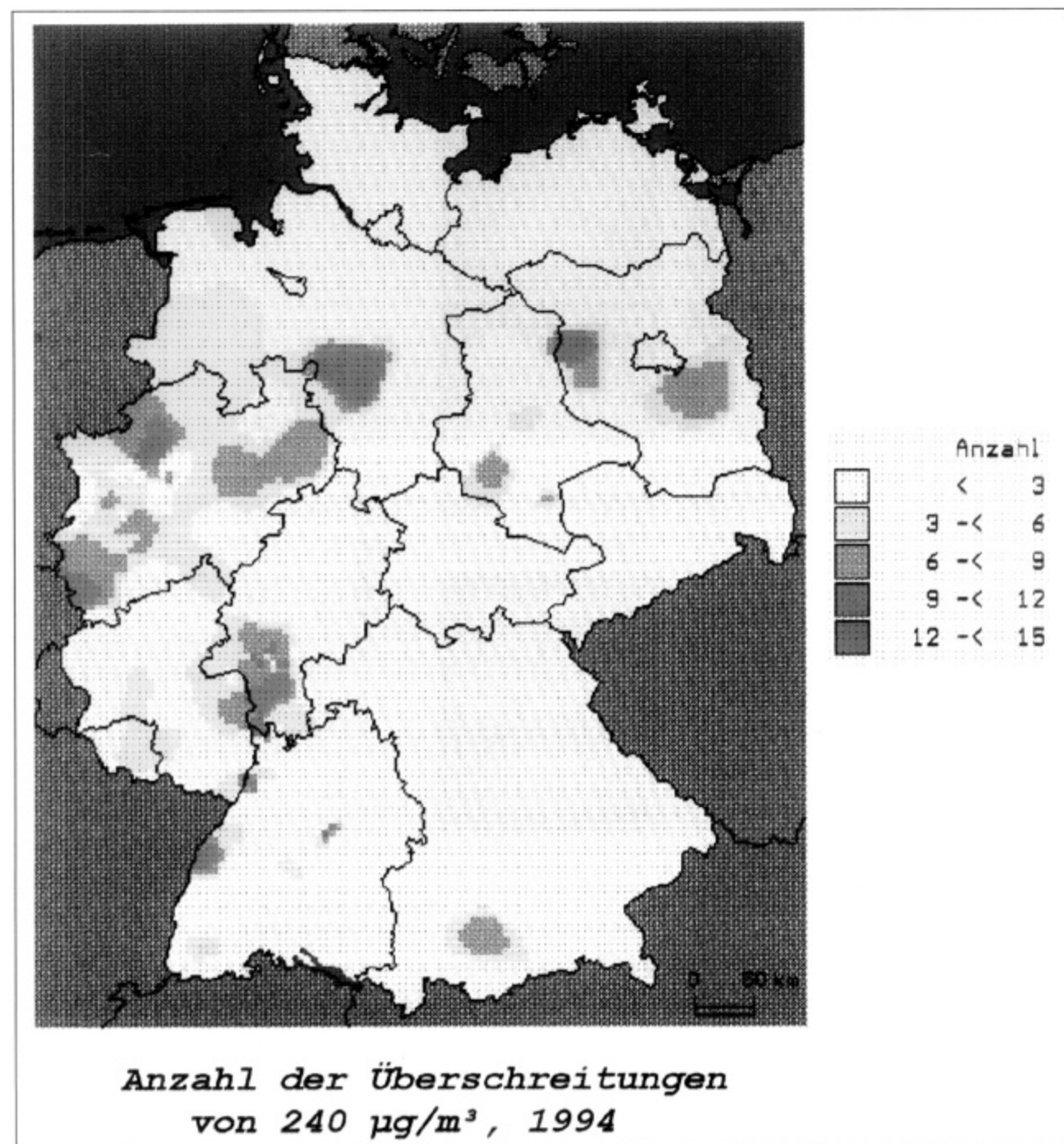
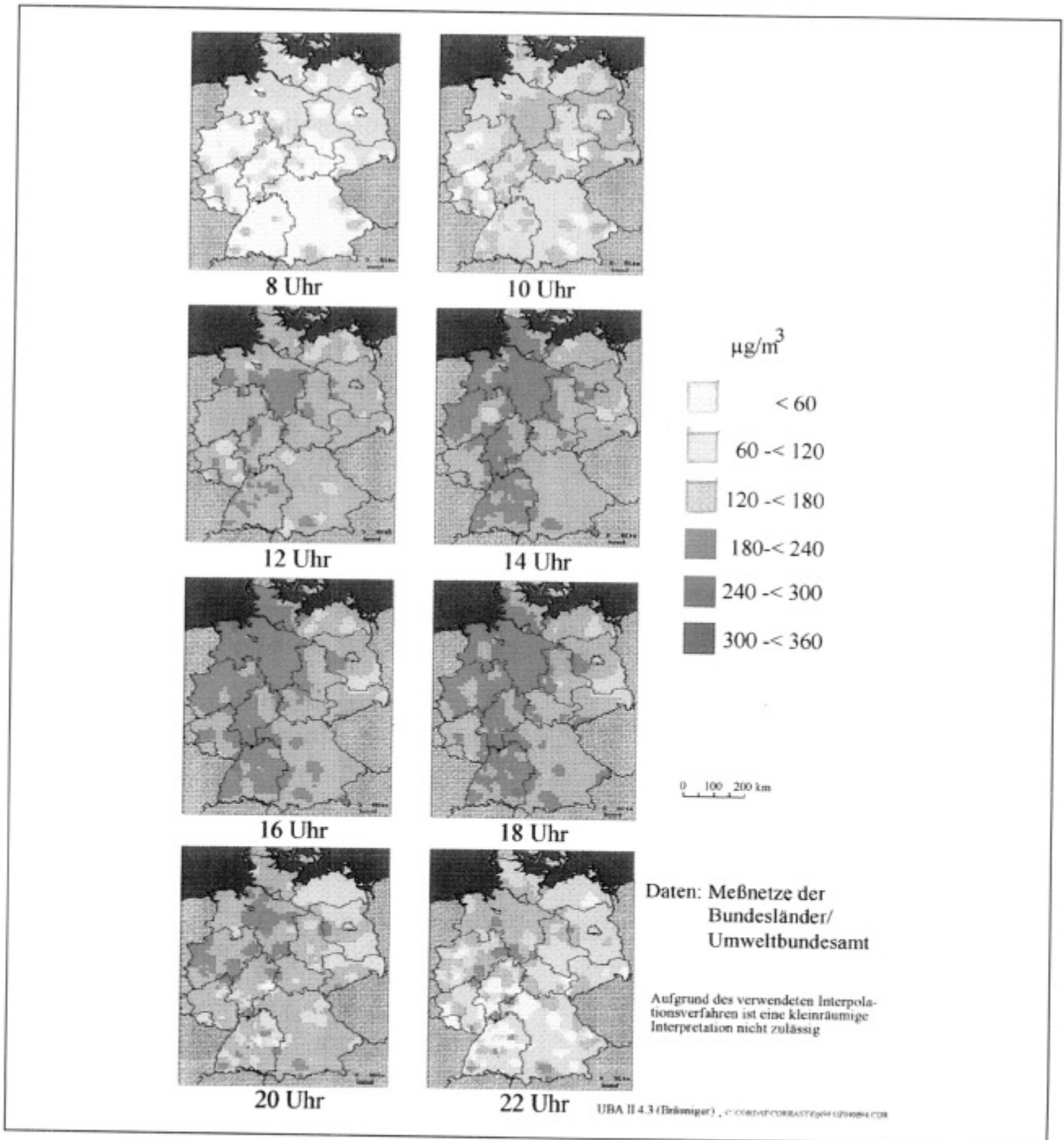


Abbildung 4:  
Ozon-Episode — 4. August 1994



# Ozonkonzentration in der Umwelt

ges, überregionales, anthropogenes Reservoir in der unteren bis mittleren Luftschicht und schließlich  $\frac{1}{4}$ , das auf jeweils regionale Quellen für Vorläufer-substanzen zurückgeführt werden kann, anzusetzen. Nur dieser letzte Anteil kann mit regional begrenzten Maßnahmen bekämpft werden. Vor diesem Hintergrund sind Untersuchungen zu sehen, inwieweit regional begrenzte, vorübergehend wirkende Maßnahmen die Immissionsbelastung durch Ozon während Episoden mit ozonbildungsfreundlichem Wetter — andauernde sommerliche Wetterlage mit hohen Temperaturen — begrenzen oder vermindern können.

Die bisherigen Großversuche haben, soweit sie ausgewertet sind, noch keine befriedigende Antwort geben können. Auch die Untersuchungen im Auftrag des Umweltbundesamtes, die die Frage mit Szenariorechnungen angehen, zeigen zwar nur geringe Auswirkungen trotz durchaus drastischer Eingriffe in das Verkehrsgeschehen mit realistisch allenfalls um 15 % verringerter Ozonkonzentration gegenüber der Belastung ohne Maßnahme. Jedoch ist zu berücksichtigen, daß kleinräumige Untersuchungen durchaus auch einen größeren Erfolg der Maßnahmen erwarten lassen könnten und zudem, daß 15 % von  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{O}_3$  immerhin  $36 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{O}_3$ , also eine nicht zu vernachlässigende Minderung der

potentiellen Belastung darstellen. Hinzu kommt, daß in der Diskussion VOC- und/oder  $\text{NO}_x$ -Minderung sich eher in einer Entlastung bei PAN als bei  $\text{O}_3$  zeigt. Außer acht bleibt auch, daß die verschiedenen Stoffe des Gemisches VOC in höchst unterschiedlichem Ausmaß zur Ozonbildung beitragen.

Solange die Auswertungen für 1995 noch nicht abgeschlossen sind — in 162 Fällen wurde der Wert von  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  überschritten, hiervon einmal an zumindest zwei aufeinanderfolgenden Tagen im jeweils gleichen Gebiet —, seien kurz die Ereignisse des Jahrhundertsssommers 1994 bewertet.

Der Wert von  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  wurde an mehreren Meßstationen im Jahr 1994 für einige Stunden überschritten, wie die folgende Aufstellung zeigt:

14 Überschreitungen:  
Sickingmühle, Hannover und  
Ffm-Sindlingen

13 Überschreitungen:  
Ffm-Bockenheim und Esslingen

12 Überschreitungen:  
Mannheim-Nord und Premnitz

11 Überschreitungen:  
Darmstadt, Kehl-Süd und Eggenstein

10 Überschreitungen:  
Biebesheim und Friedrichshagen (Berlin)

9 Überschreitungen:  
Eifel (Nordrhein-Westfalen), Viernheim  
und Offenbach

8 Überschreitungen:  
Borken, Eggegebirge und Mainz-Kastel

7 Überschreitungen:  
Lindenberg, Niederzier, Hilden, Herten,  
Unna, Raunheim, Maintal, Ffm-Ost, Kehl

6 Überschreitungen:  
mehrere Stationen in Nordrhein-West-  
falen, Brandenburg, Königs-Wuster-  
hausen, Worms, Wiesbaden, König-  
stein, Hettstedt, Merseburg

Mit einer bis fünf Überschreitungen fol-  
gen weitere Stationen in Nordrhein-  
Westfalen, Baden-Württemberg und  
Hessen und einige in anderen Bundes-  
ländern.

$240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  wurden an 26 Tagen im Jahr  
1994 an mindestens einer Meßstation in  
der Bundesrepublik Deutschland über-  
schritten. Diese Tage lagen ausnahmslos  
in den Monaten Juni, Juli und August.  
Im Juni ist der Zeitraum vom 24. bis 29.  
mit zunächst nur vereinzelt, am 28.  
und 29. mit mehreren Überschreitungen  
festzustellen. Am 28. Juni 1994 waren  
diese vorwiegend auf Meßstationen in  
Nordrhein-Westfalen beschränkt, wäh-  
rend sie am 29. Juni 1994 aus dem  
Nordosten Nordrhein-Westfalens und  
aus Niedersachsen gemeldet wurden.

Häufige Überschreitungen des Ozon-  
wertes von  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  wurden im Juli  
festgestellt. In diesem Monat zeichneten  
sich mehrere Episoden ab.

2. bis 4. Juli 1994  
mit mehreren Überschreitungen in  
Baden-Württemberg, Hessen, Nord-  
rhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz sowie  
in Sachsen-Anhalt und Brandenburg

13. bis 16. Juli 1994  
(nicht am 14. Juli) mit vereinzelt  
Überschreitungen in Hessen und Baden-  
Württemberg

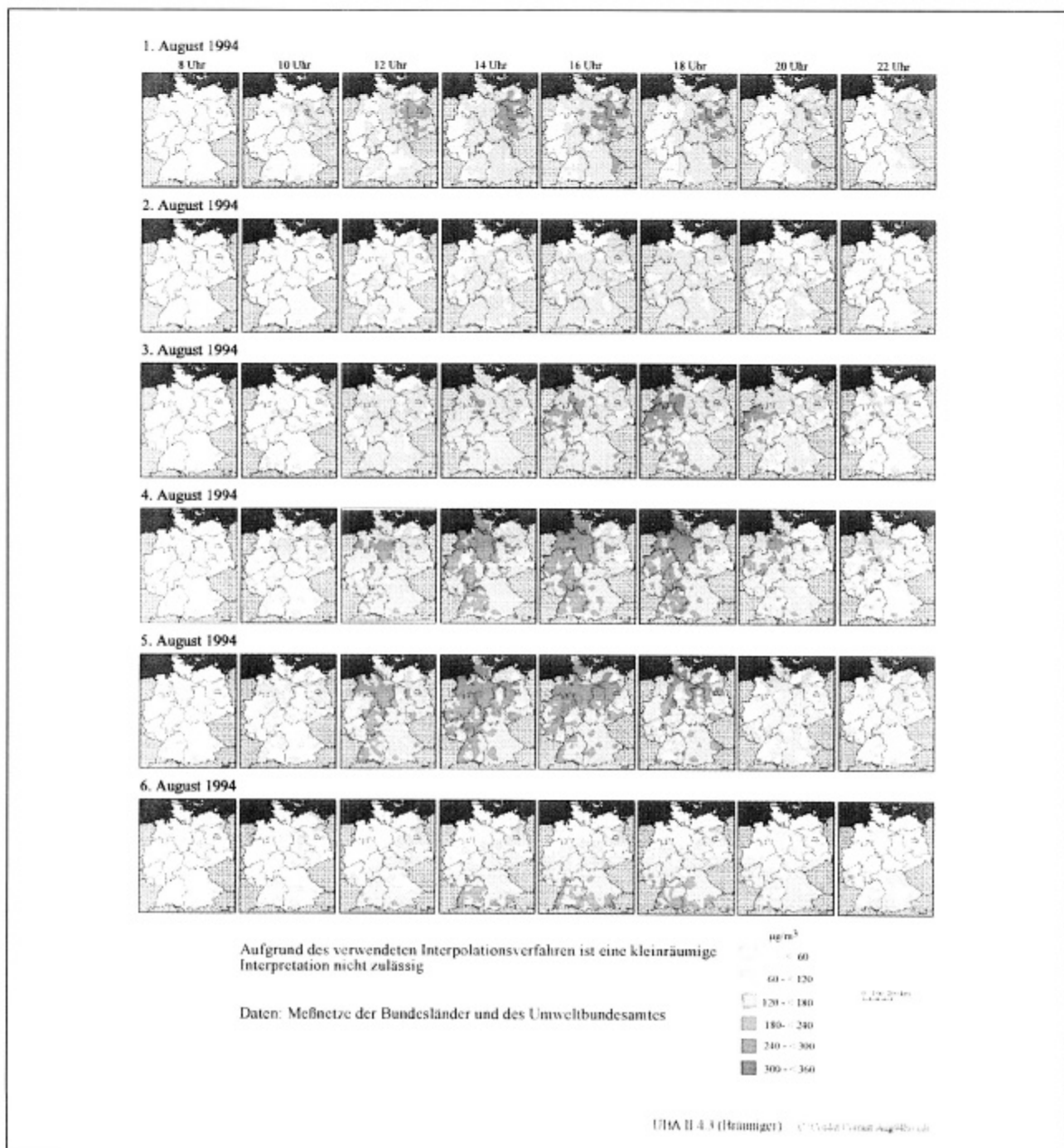
22. bis 31. Juli 1994  
(nicht am 25. Juli) mit zahlreichen Über-  
schreitungen nahezu im gesamten Bun-  
desgebiet

Im August 1994 wurden im Zeitraum  
vom 1. bis 6. mit Ausnahme des 2. Au-  
gust 1994 (keine Überschreitungen) nur  
vereinzelte Überschreitungen festgestellt.  
Nur am 5. August 1994 wurde erneut  
eine größere Anzahl von Überschreitun-  
gen insbesondere in Südwestdeutsch-  
land gemeldet. Abbildung 5 (siehe Sei-  
te 34) faßt dies zusammen.

Bodennahes Ozon, das unter Einfluß von  
Sonnenstrahlung aus flüchtigen organi-  
schen Verbindungen und Stickoxiden ge-  
bildet wird, kann auch in Deutschland  
während sommerlicher Schönwetter-  
perioden Konzentrationen erreichen, die

# Ozonkonzentration in der Umwelt

Abbildung 5:  
Ozonepisode August 1994



die Gesundheit der Menschen gefährden und zu Vegetationsschäden führen. Die während der letzten 20 Jahre (seitdem Ozon kontinuierlich gemessen wird) beobachtete Ozonbelastung ist im wesentlichen durch die Zahl sommerlicher Sonnentage beeinflusst worden, während die  $\text{NO}_x$ - und NM-VOC-Emissionen weitergehend unverändert blieben. Um Gesundheitsgefahren zukünftig ausschließen zu können, ist eine Verringerung der Emissionen dieser Vorläufersubstanzen um 70 bis 80 % erforderlich. Hauptemittent der Vor-

läufersubstanzen  $\text{NO}_x$  und NM-VOC ist der Verkehr, weshalb Minderungsmaßnahmen bevorzugt dort ansetzen sollten. Die genannte 70- bis 80%ige Minderung ist allerdings nur mittelfristig und durch eine Kombination einer Vielzahl von Einzelmaßnahmen zu erreichen, die auch strukturelle Veränderungen einschließen. Kurzfristige Maßnahmen lassen nur dann deutliche Verringerungen der Ozonspitzen erwarten, wenn sie zu einer erheblichen Verringerung der Emissionen der Vorläufersubstanzen führen.

# Analysenverfahren zur Messung von Ozon in der Luft

H. Kleine

Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit – BIA,  
Sankt Augustin

Meßverfahren, die zur Bestimmung von Ozonkonzentrationen in der Luft an Arbeitsplätzen eingesetzt werden sollen, müssen den in den Technischen Regeln für Gefahrstoffe [1] bzw. den Europäischen Normen [2] niedergelegten Anforderungen genügen. Die wesentlichen Anforderungen betreffen die

- Anpassung des Meßbereiches an den Grenzwert
- Meßunsicherheit
- Querempfindlichkeit
- Praxiseignung

Das Prinzip praktisch aller Gefahrstoffmessungen in der Luft besteht darin, eine charakteristische Eigenschaft des jeweils interessierenden Meßobjektes zur Unterscheidung von den anderen Gefahrstoffen bzw. den Bestandteilen der Luft selbst auszunutzen. Im Falle des Ozons werden folgende Eigenschaften meßtechnisch ausgenutzt:

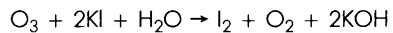
- das hohe Reaktionsvermögen
- die Absorption ultravioletten Lichtes

Die wesentlichen Verfahren zur Bestimmung von Ozon werden im folgenden kurz vorgestellt.

## 1. Kaliumiodid-Methode [3]

**Prinzip:**

Umsetzung mit Kaliumiodid-Lösung in Gasabsorptionsflasche (Waschflasche) direkt bei der Probenahme:



danach photometrische Bestimmung bei  $\lambda = 350 \text{ nm}$

**Anwendung:**

Nachweisgrenze:  $0,01 \text{ ml/m}^3$   
( $20 \mu\text{g/m}^3$ )

Querempfindlichkeit: starke Beeinflussung durch oxidierende und reduzierende Substanzen

Labormethode, vorzugsweise zur Einstellung von Kalibriergasen

Expositionsmessungen an der Person schwierig

## 2. Indigosulfonsäure-Verfahren [4]

**Prinzip:**

Umsetzung mit 5,5'-Indigosulfonsäure in Gasabsorptionsflasche (Waschflasche) direkt bei der Probenahme:

→ Entfärbung der blauen Reaktionslösung

# Analysenverfahren zur Messung von Ozon in der Luft

- photometrische Bestimmung bei  $\lambda = 600\text{-}630\text{ nm}$

## Anwendung:

- Nachweisgrenze:  $0,005\text{ ml/m}^3$  ( $10\text{ }\mu\text{g/m}^3$ )
- Querempfindlichkeit: keine durch  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , Peroxyacetylnitrat bei „üblichen“ Luftkonzentrationen
- Labormethode
- Expositionsmessungen an der Person schwierig

## 3. Prüfröhrchen-Verfahren [5]

### Prinzip:

- Gas-/Festkörperreaktion in Glasröhrchen, Beaufschlagung mittels Balgpumpe:

$\text{O}_3 + \text{Indigo} \rightarrow \text{Isatin}$   
Farbumschlag hellblau  $\rightarrow$  weiß

### Anwendung:

- Meßbereich:  $0,05$  bis  $0,7\text{ ml/m}^3$  (zehn Hübe)  
 $0,005$  bis  $0,07\text{ ml/m}^3$  (100 Hübe)
- Querempfindlichkeit: nicht festgestellt bei jeweils  $1\text{ ml/m}^3$   $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , bei

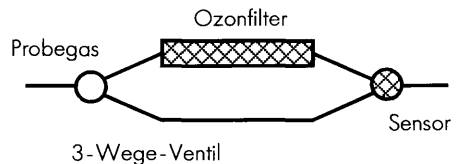
höheren Konzentrationen Graufärbung möglich (Herstellerangabe)

- Expositionsmessungen im Atembereich grundsätzlich möglich

## 4. Halbleitersensor-Verfahren

### Prinzip:

- reversible Leitwertänderung eines Halbleiters
- wechselweise Beaufschlagung mit Probegas und Nullgas (katalytisches Ozonfilter)



### Anwendung:

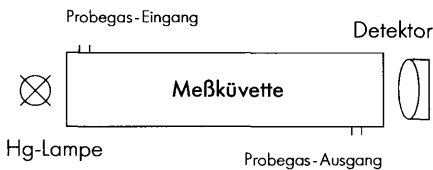
- Meßbereich:  $0$  bis  $1\text{ ml/m}^3$
- Querempfindlichkeit: keine (Herstellerangabe)
- vorzugsweise stationärer Einsatz (Netzabhängigkeit, Gewicht)
- Expositionsmessungen im Atembereich mittels nachgeführter Schlauchleitungen



## 5. UV-photometrisches Verfahren [6]

### Prinzip:

- Probegas wird kontinuierlich durch Meßküvette geleitet
- UV-Photometrie bei 253,7 nm (Hg-Resonanzlinie)



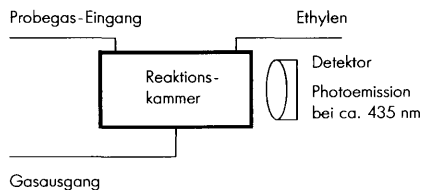
### Anwendung:

- Nachweisgrenze: 0,01 ml/m<sup>3</sup> (20 µg/m<sup>3</sup>)
- Querempfindlichkeit: durch Stoffe mit Absorption bei 253,7 nm (z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe, Aerosole)
- vorzugsweise stationärer Einsatz (Netzabhängigkeit, Gewicht)
- Expositionsmessungen im Atembereich mittels nachgeführter Schlauchleitungen

## 6. Chemilumineszenz-Verfahren [7]

### Prinzip:

- Gasphasenreaktion zwischen Ozon und Ethylen
- instabiles Reaktionsprodukt zerfällt unter Lichtemission (Chemilumineszenz)



### Anwendung:

- Nachweisgrenze: 0,0015 ml/m<sup>3</sup> (3 µg/m<sup>3</sup>)
- Querempfindlichkeit: nicht festgestellt
- vorzugsweise stationärer Einsatz (Netzabhängigkeit, Gewicht)
- Expositionsmessungen im Atembereich mittels nachgeführter Schlauchleitungen
- bei mobilem Einsatz Vorschriften bezüglich Druckgasflaschen (Ethylen) beachten

# Analysenverfahren zur Messung von Ozon in der Luft

## Zusammenfassung

Die Tabelle zeigt eine Übersicht der vorgestellten Verfahren, wobei anhand der Zeichen „+“ und „-“ eine halb-quantitative Bewertung der Verfahren im Hinblick auf ihre Einsatzmöglichkeiten für Emissionsmessungen vorgenommen wird.

Für alle Meßverfahren ist in der Praxis zu beachten, daß Probleme durch Ozonverluste bereits während der Probenahme eintreten können. Als Ursache sind Wandreaktionen in Schlauchleitungen oder Partikelfiltern zu nennen. Günstige Eigenschaften für Probenahmesysteme weisen Glas und PTFE auf. Probegasleitungen sind möglichst kurz zu wählen.

Meßverfahren	Selektivität	Meßbereich	Zeitverhalten	Gewicht	Anwendung		
					stat.	mob.	pers.
Kaliumiodid	--	+	--	±	++	±	-
Indigosulfonsäure	+	+	--	±	++	±	-
Prüfröhrchen	±	±	±	++	++	++	±
Halbleitersensor	?	++	+	+	++	+	-
UV-Photometrie	+	+	++	±	++	+	--
Chemilumineszenz	++	++	++	±	++	+	--

## **Schrifttum**

- [1] TRGS 402: Ermittlung und Beurteilung der Konzentrationen gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen. Carl Heymanns Verlag, November 1986
- [2] EN 482: Arbeitsplatzatmosphäre — Allgemeine Anforderungen an Verfahren für Messungen von chemischen Arbeitsstoffen. Beuth-Verlag 1994
- [3] VDI 2468 Blatt 1: Messen der Ozon- und Peroxid-Konzentration, Manuelles photometrisches Verfahren, Kaliumiodid-Methode (Basisverfahren). (Mai 1978)
- [4] VDI 2468 Blatt 5: Messen der Ozon-Konzentration. Manuelles photometrisches Verfahren. Indigosulfonsäure-Verfahren. (Oktober 1978)
- [5] O. Schirk: Messen von Ozonkonzentrationen. Drägerheft 359 (1995), S. 2 - 4
- [6] VDI 2468 Blatt 6: Messen der Ozon-Konzentration. Direktes UV-photometrisches Verfahren (Basisverfahren). (Juli 1979)
- [7] VDI 2468 Blatt 4: Messen der Ozon-Konzentration. Chemilumineszenz-Verfahren. (Mai 1978)