

Zeitschrift: Wasser Energie Luft = Eau énergie air = Acqua energia aria
Band: 79 (1987)
Heft: 7-8

Artikel: Die Vertrauenswürdigkeit der photometrischen Ozongehalts-Bestimmung
Autor: Sigrist, Willy
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-940655>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.10.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Die Vertrauenswürdigkeit der photometrischen Ozongehalts-Bestimmung

Willy Sigrist

In den Deutschen Einheitsverfahren wird als quantitatives, eichunabhängiges Bestimmungsverfahren für den Ozongehalt in Gasen und Flüssigkeiten die photometrische Bestimmung genannt. Hierbei dient die optische Absorption monochromatischen Lichtes von der Wellenlänge 253,7 nm als Mass für den Ozongehalt.

Die SIA-Norm (Schweiz. Ingenieur- und Architekten-Verein) für Badewasser schreibt die photometrische Methode für Abnahmeversuche als einzige Methode vor.

Empfehlenswert ist ein Volumendurchsatz von etwa 1 l/min. Bei dieser Durchsatzmenge beträgt der Ozonerfall weniger als 1 %. Es ist zu beachten, dass das Ozon, das die Messküvette verlässt, vernichtet werden muss. Bei Anwendung von Aktivkohle zu diesem Zweck ist die Gefahr der Entzündung gegeben. Weitere Vernichtungsmethoden basieren auf dem Prinzip der chemischen und/oder katalytischen Umsetzung.

Die Berechnung der Ergebnisse erfolgt nach folgender Gleichung:

$$G = E \cdot MG \cdot 1000 \cdot (1 + 0,00367 \cdot t) \cdot 1013 : s \cdot \epsilon p$$

g = Gehalt an Ozon (O_3) in g/Nm^3 ($0^\circ C$, 1013 mbar)

E = gemessene Extinktion

MG = Molekulargewicht des Ozons = 48 g/Mol

s = Schichtdicke der Messküvette in cm

ϵ = molarer Extinktionskoeffizient

$$= 3024 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot l$$

p = Luftdruck am Messplatz in mbar

t = Temperatur in $^\circ C$

Angabe der Ergebnisse: Es werden auf 0,1 g/Nm³ abgerundete Werte angegeben.

Bestehendes Misstrauen gegen die Methode

Nachdem die UV-Methode als Standardmethode für Ozonmessungen zugelassen war, sind eine Anzahl Absorptionsmessgeräte auf dem Markte erschienen. Mit dem Erscheinen der Vielzahl an Geräten ist jedoch das Verfahren in Misskredit geraten, denn die verschiedenen Geräte ergaben für ein und dasselbe Gas stark divergierende Messwerte. So konnte sich die Ansicht einbürgern, dass jedes auf UV-Absorption basierende Ozon-Messgerät periodisch nach dem chemischen Standardverfahren, KJ-Verfahren (Kalium-Jonid-Verfahren) genannt, nachgeeicht werden müsse. Dies bedeutet aber, dass der UV-Messmethode der absolute Charakter abgesprochen wird. Eine derartige Beurteilung der UV-Methode bedeutet einen unnötigen Verzicht auf ein wertvolles und verlässliches Hilfsmittel, denn die Handhabung eines UV-Photometers ist besonders im Felde einfacher als die KJ-Messung. Es scheint uns daher sinnvoll, sich mit diesem Problem ernsthaft auseinanderzusetzen.

Die UV-Methode ist in Ordnung

Bisher wurden keine Beobachtungen gemacht, die darauf hindeuten würden, dass die Methode an und für sich mangelhaft sei. Der Zusammenhang zwischen Absorption und Ozongehalt, das heisst der molare Extinktions-Koeffizient (3024) bei der Wellenlänge 253,7 nm, hat absoluten Charakter. Die Messgeräte müssen jedoch folgende Voraussetzungen erfüllen:

- ihr Messlicht muss monochromatisch von der Wellenlänge 253,7 nm sein;
- die Korrelation zwischen Anzeige und Extinktion muss gesichert sein.

Bedeutung der KJ-Eichung

Auch Geräte, welche die geforderten Eigenschaften nicht oder nur teilweise erfüllen, zum Beispiel Geräte, deren Messlicht nicht rein monochromatisch ist, können auf Ozon geeicht werden. Dies geschieht mit Hilfe von Ozongemischen, deren Ozongehalt mit der KJ-Methode bestimmt wurde. Diese Eichung gilt aber nur so lange, als die dabei vorhandenen Randbedingungen erhalten bleiben. Erfahrungsgemäss sind jedoch gerade die störenden Randbedingungen besonders instabil. So erklärt sich das Bedürfnis, diese Geräte periodisch mit Ozon nachzueichen.

Direkte Kontrolle der Geräte-Eigenschaften

Ganz abgesehen davon, dass die KJ-Eichung der Geräte umständlich ist, scheint uns eine direkte Kontrolle der Grundeigenschaften der Messgeräte einwandfreier als die Eichung der Geräte nach der KJ-Methode. Unter direkter Kontrolle dieser Eigenschaften verstehen wir:

- Kontrolle, ob die Messung tatsächlich mit monochromatischem Licht erfolgt;
- Kontrolle der Korrelation zwischen Anzeige und Extinktion.

Diese Kontrollmöglichkeiten sind bei Sigrist-Geräten gegeben und erübrigen eine Eichung der Geräte mit Ozon. Die sehr einfach durchzuführende Überprüfung der Grundeigenschaften kann einmal jährlich oder nach Bedarf erfolgen.

Kontrolle des Messlichtes

Die Monochromasie des Messlichtes ist nicht von vornherein gesichert. Bei Niederdruck-Hg-Lampen liegt an und für sich der grösste Teil der Strahlungsenergie auf der Resonanzlinie 253,7 nm. Es wird daher oft angenommen, das Messlicht sei auf jeden Fall monochromatisch. In Wirklichkeit kann diese Grundbedingung aber im Betrieb verlorengehen und der relative Anteil an anderen, die Messwerte verfälschenden Wellenlängen wesentlich steigen. Die Ursachen für diese Fehler sind verschiedenartig: zum Beispiel kann sich die Lichtquelle infolge von hoher Stromstärke verändern oder es können sich UV-absorbierende Schichten auf Linsen und Spiegeln bilden.

Sigrist verwendet für die Kontrolle des Messlichtes Kantenfilter von Schott, Typ WG 280. Diese Kantenfilter absorbieren die interessierende Wellenlänge sehr stark. Dagegen sind sie für längerwelliges Licht durchlässig. Sofern die Wellenlänge 253 nm rein am Messvorgang beteiligt ist, wird für das Kantenfilter eine Extinktion von $E = 1,4$ gemessen. Überwiegt jedoch längerwelliges Licht, so wird die Extinktion kleiner ausfallen. Nach unseren Erfahrungen genügt diese einseitige Kontrolle des Messlichtes, da wir kurzwelligeres Licht als 253 nm nie als Störlicht beobachten konnten. Die Filter werden ausgemessen und entsprechend bezeichnet.

Kontrolle der Eichkurven

In einem zweiten Schritt wird die Beziehung zwischen Anzeige und Extinktionsgrad kontrolliert. Für diese Kontrolle verwenden wir spezielle, auch im UV-Bereich verwendbare Neutralfilter mit den nominalen Durchlässigkeiten von 5, 20, 50 und 65%. Die Gläser werden durch Vergleich mit amtlich geprüften Gläsern mit der Wellenlänge von 253,7 nm geeicht.

Resultat

Die Erfahrung zeigt, dass Geräte, welche die verlangte Eigenschaften aufweisen, auch bei einer Kontrolle der Messungen anhand der KJ-Methode immer einwandfreie Resultate ergeben.

Genauigkeit der Ozonbestimmung

Die Anzeigegenauigkeit von UV-Absorptionsmessgeräten wird ebenfalls oft bezweifelt, doch beruht dieses Misstrauen auf einem Missverständnis. Etwas zu Unrecht wird von elektrischen Messgeräten eine Messgenauigkeit von 1% oder noch höher erwartet. Entsprechend werden die Anzeigen an elektrischen Instrumenten unbedenklich auf 1% oder weniger abgelesen und ausgewertet.

In Wirklichkeit ist die reproduzierbare Genauigkeit von technischen Ozonmessgeräten nicht so hoch, wie sie oft durch Skalen an den Instrumenten vorgetäuscht wird. Ausserdem entspricht eine Skaleneinheit, je nach der absoluten Höhe des Messwertes, einer sehr unterschiedlichen Ozonkonzentration. Ziel der nun folgenden Analyse ist es, ein realistisches Bild der sicher erreichbaren Genauigkeit von Ozonmessgeräten zu entwerfen.

Reelle reproduzierbare Genauigkeit des Sigrist-Photometers

Absoluter Fehler

Das Ausgangssignal 0 bis 20mA oder 4 bis 20mA ist beim Sigrist-Photometer infolge des Messverfahrens generell direkt proportional zur Lichtdurchlässigkeit der Probe. Bild 1 zeigt diesen Sachverhalt.

Die beiden Kurven Nr.2 sind Grenzlinien des maximal zulässigen absoluten Fehlers. Die der Darstellung zugrunde gelegte Fehlertoleranz von $\pm 2\%$ (total 4%) des Endauschlages ist für Sigrist-Absorptionsmessgeräte realistisch. Es ist jedoch damit zu rechnen, dass die Anzeige unter Umständen bis zu $\pm 2\%$ vom Sollwert abweichen kann.

Diese Fehler sind beim Sigrist-Photometer nicht eine Folge von instabilen oder nicht linearen Verstärkern, sondern eine Folge von Ungleichheiten in der Lichtverteilung im Strahlenbündel oder ungleichmässiger Empfindlichkeit der Photoschicht. Es ist eine Eigenheit der Geräte mit optischer Kompensation, dass sich für zwei Geräte Eichkurven ergeben können, wie sie in Bild 1b beispielsweise eingezeichnet

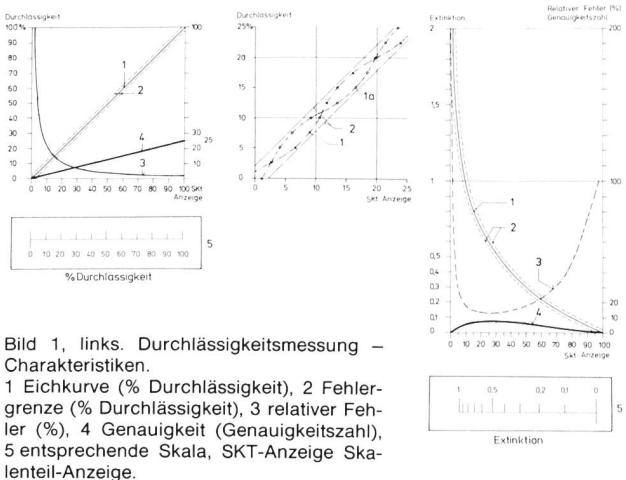


Bild 1, links. Durchlässigkeitsmessung – Charakteristiken.

1 Eichkurve (% Durchlässigkeit), 2 Fehlergrenze (% Durchlässigkeit), 3 relativer Fehler (%), 4 Genauigkeit (Genauigkeitszahl), 5 entsprechende Skala, SKT-Anzeige Skalenteil-Anzeige.

Bild 1b, Mitte. Detail aus Bild 1 vergrössert. 1 und 1a mögliche Eichkurve, 2 Fehlergrenze, SKT-Anzeige Skalenteil-Anzeige.

Bild 2, rechts. Gehaltsmessung – Charakteristiken.

1 Eichkurve (Extinktion), 2 Fehlergrenze (Extinktion), 3 relativer Fehler (%), 4 Genauigkeit (Genauigkeitszahl), 5 entsprechende Skala.

sind; das heisst bei dieser Art Geräte können charakteristische Abweichungen in der Eichkurve auftreten, wie sie für rein elektronische Geräte nicht üblich sind. Diese Besonderheit hat die Geräte mit optischer Kompensation bei Kunden, die gerne Zehntel-Skalenteile ablesen, in Misskredit gebracht. Dieser Nachteil wird jedoch durch den Vorteil, vom Driften der Elektronik unabhängig zu sein, mehr als aufgewogen.

Relativer Fehler

Für die Beurteilung der Genauigkeit der einzelnen Messwerte ist jedoch nicht der absolute Fehler massgebend, sondern der relative Fehler. Dies ist der auf den jeweiligen Messwert bezogene absolute Fehler, das heisst der Quotient aus dem jeweiligen absoluten Fehler und dem dazugehörenden Messwert. Kurve 3 in Bild 1 zeigt den Verlauf des relativen Fehlers.

Genauigkeit

Die Kurve 4 in Bild 1 ist ein Mass für die Genauigkeit. Diese wird als reziproker Wert des relativen Fehlers verstanden. Wie Bild 1 zeigt, ist der absolute Fehler über den ganzen Messbereich konstant. Der relative Fehler dagegen ist bei kleinen Messwerten sehr hoch und nimmt mit zunehmendem Messwert ab. Die Genauigkeit nimmt gleichmässig mit zunehmendem Messwert zu.

Genauigkeit der Ozongehaltsmessung

Da der Ozongehalt nicht proportional zur Lichtdurchlässigkeit ist, sondern entsprechend dem Beerschen Gesetz:

$$G = \frac{1}{s \cdot \epsilon} \cdot E$$

$$E = \log \frac{1}{D}$$

$$G = \frac{1}{s \cdot \epsilon} \cdot \log \frac{1}{D}$$

G = Gehalt des gesuchten Stoffes in mol/l
 ϵ = molarer Extinktionskoeffizient des Stoffes
 s = Schichtdicke der Probe (Materialkonstante)
 D = Lichtdurchlässigkeit der Probe (primärer Messwert)
 E = Extinktion

ist die Genauigkeitskurve gemäss Bild 1 nicht direkt für den Genauigkeitsverlauf der Ozongehaltsmessung verwendbar.

Bild 2 zeigt die aus obiger Beziehung abgeleiteten Kurven für den Spezialfall, dass die Schichtdicke

$$s = 1/\epsilon$$

gewählt wird. In diesem Falle wird $1/s \cdot \epsilon = 1$ und $G = \log 1/D = E$.

Die Extinktionsskala gilt daher auch direkt für den Gehalt.

Der Unterschied der Fehlerkurven und Genauigkeitskurven für die Durchlässigkeit und den Gehalt ist markant. Während bei der Durchlässigkeit die Genauigkeit mit steigendem Messwert dauernd zunimmt, hat diese für die Gehaltsbestimmung ein Maximum. Dieses liegt bei einer Extinktion von $E = 0,6$. Die grösste erreichbare Genauigkeit ist nur etwa halb so gross wie bei der Durchlässigkeit.

Ferner zeigt Bild 2, dass eine vertretbare Genauigkeit nur in einem Extinktionsbereich von $E = 0,1$ bis $E = 1$ erreichbar ist. Hieraus folgt die Regel, dass Extinktionsmessungen möglichst im Bereich von $E = 0,2$ bis $E = 0,7$ erfolgen sollen.

Erhöhte Genauigkeit

Regelmässig begegnen wir dem Wunsch nach höherer Genauigkeit. Ausgeprägt erscheint dieser Wunsch dort, wo für die Produktion eine genau definierte Konzentration eingehalten oder sogar automatisch stabilisiert werden soll.

Übliche Methode zur Erhöhung der Genauigkeit

Die naheliegendste Methode zur Erhöhung der Genauigkeit besteht darin, aus dem gesamten Messbereich von 0 bis 20mA einen Teilbereich von zum Beispiel 14 bis 16mA zu separieren und diesen Teilbereich dann erneut auf 0 bis 20mA zu verstärken. Diese Art der Genauigkeitserhöhung ist bei elektronischen Messgeräten üblich. In der Tat können auf diese Weise bei rein elektronischen Geräten höhere Genauigkeiten erreicht werden. Man spricht von Genauigkeitszahlen zwischen 1000 und 10000. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Genauigkeit und dem Intervall zwischen zwei notwendigen 0- und 100%-Einstellungen besteht. Je höher die Genauigkeit, um so kürzer das Korrektur-Intervall. Während es für Laborgeräte durchaus zulässig ist, dass die Eichpunkte nach jeder Einzelmessung oder doch nach wenigen Messungen neu reguliert werden müssen, sind für Betriebsmessgeräte Regulierintervalle von ein bis mehreren Monaten von grösstem Wert. Derartige Intervalle lassen sich heute für Geräte hoher Empfindlichkeit mit rein elektronischen Verfahren nicht realisieren.

Erhöhte Genauigkeit beim Sigris-Photometer

Das besondere Messverfahren der Sigris-Geräte ermöglicht es jedoch, auf andere Weise Messwerte mit höherer Genauigkeit zu gewinnen. Je nach Anwendung eignet sich hierfür das eine oder andere der folgenden Verfahren:

1. das Verfahren mit unterdrücktem Nullpunkt;
2. das Substitutionsverfahren;
3. eine Erweiterung der obigen Methoden durch zusätzliche Anwendung einer teildurchlässigen Blende.

Mit diesen Methoden lässt sich die Genauigkeit um ein Mehrfaches steigern, ohne dabei die ursprüngliche Stabilität und Driftfreiheit zu verlieren.

1. Genauigkeitserhöhung durch Nullpunkt-Unterdrückung

Es ist an und für sich bekannt, dass man die Messgenauigkeit mit Hilfe einer Nullpunkt-Unterdrückung erhöhen kann. Jede Waage mit mehreren Messbereichen ist als Messinstrument mit unterdrücktem Nullpunkt zu verstehen. In Bild 3 ist schematisch eine Waage mit den Messbereichen 0 bis 1 kg und 1 bis 2 kg dargestellt.

Die Eich- und Fehlerkurven für die beiden Bereiche sind in Bild 4 dargestellt.

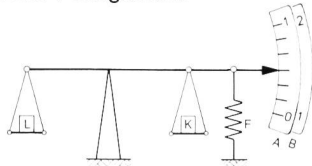


Bild 3. Unterdrückter Nullpunkt-Waage als Beispiel.

- L zu wiegende Last
- K Kompensationsgewicht 1 kg
- F Messfeder
- A Skala Bereich 0 bis 1 kg
- B Skala Bereich 1 bis 2 kg

Zwischen 0 und 1 kg wirkt sie als direkt anzeigende Federwaage. Über 1 kg Gewicht wird ein festes Gegengewicht angebracht, welches die Anzeige bei 1 kg Last auf 0 zurückbringt. Zwischen 1 kg und 2 kg spielt wiederum der Federmechanismus mit direkter Anzeige.

- B Lichtquelle
- FS Flimmerspiegel
- SM Messstrahl
- SV Vergleichsstrahl
- D Lichtabschwächer
- A Anzeige des Abschwächers
- P Messprobe
- F Photozelle
- E Verstärker
- M Messposition des Flimmerspiegels
- V Vergleichsposition des Flimmerspiegels
- K Kompensator

Bild 3a

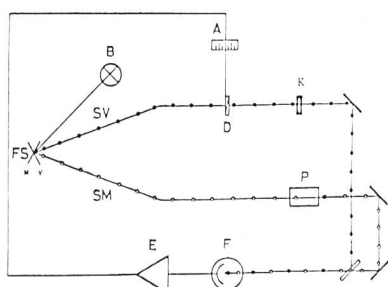
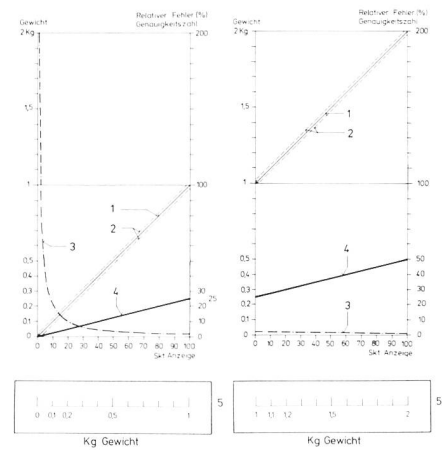


Bild 4. Unterdrückter Nullpunkt – Charakteristiken.
1 Eichkurve,
2 Fehlergrenze,
3 relativer Fehler,
4 Genauigkeitszahl,
5 entsprechende Skala.

Links Bereich A

Rechts Bereich B



Während der relative Fehler im Bereich A zufolge der Anzeigeunsicherheit der Federwaage von ± 2 niemals unter 2% sinken kann, verringert sich dieser Fehler im Bereich B bis auf einen Wert von ± 1 %. Dies bedeutet für den zweiten Bereich eine scheinbare Verbesserung der Güteklasse von 2 auf 1, obwohl die Güteklasse des Federmechanismus nach wie vor der Güteklasse 2 angehört.

Nullpunkt-Unterdrückung bei der Gehaltsbestimmung

Durch Nullpunkt-Unterdrückung lässt sich auch bei der Gehaltsbestimmung die Genauigkeit erhöhen. Beim Photometer geschieht dies analog zu dem eben gezeigten Waagebeispiel. Den zwei Armen des Waagebalkens entsprechen die beiden Brückenarme des Photometers (Bild 3a).

In den beiden Anordnungen entsprechen sich:

- Lichtabschwächer und Federmechanismus
- Probe und Last
- Kompensator und Zusatzgewicht.

Die Extinktion des Kompensators bestimmt das Mass der Nullpunkt-Unterdrückung. Der Kompensator ist ein Grauglas, welches einen genau bekannten Beitrag zur Abschwächung des Vergleichsstrahles liefert.

Bild 5 zeigt die Eichkurven für drei verschiedene Kompensatoren sowie die dazugehörigen absoluten und relativen Fehlerkurven und die entsprechenden Genauigkeitskurven. Die Bilder zeigen folgendes:

Die Messbereiche sind:

- Bereich A Extinktion 0 bis ∞
- Bereich B Extinktion 1 bis ∞
- Bereich C Extinktion 2 bis ∞

Die auswertbare Genauigkeit wird erreicht:

- im Bereich A zwischen $E = 0,05$ und $0,7$
- im Bereich B zwischen $E = 1$ und 2
- im Bereich C zwischen $E = 2$ und 3

Der Messbereich «hohe Genauigkeit» umfasst immer zirka 0,7 Extinktionseinheiten, und zwar unabhängig von der Höhe des Kompensationsgrades. Dies bedeutet aber, dass mit steigendem Kompensationsgrad ein zunehmend kleinerer Teil des gesamten Messbereiches mit gutem Auflösungsvermögen gemessen wird.

Die höchste erreichbare Genauigkeitszahl beträgt:

- im Bereich A 12
- im Bereich B 25
- im Bereich C 50.

2. Substitutionsverfahren

Nachteilig bei der zuvor beschriebenen Anordnung zur Erhöhung der Genauigkeit ist, dass der Messbereich erst bei

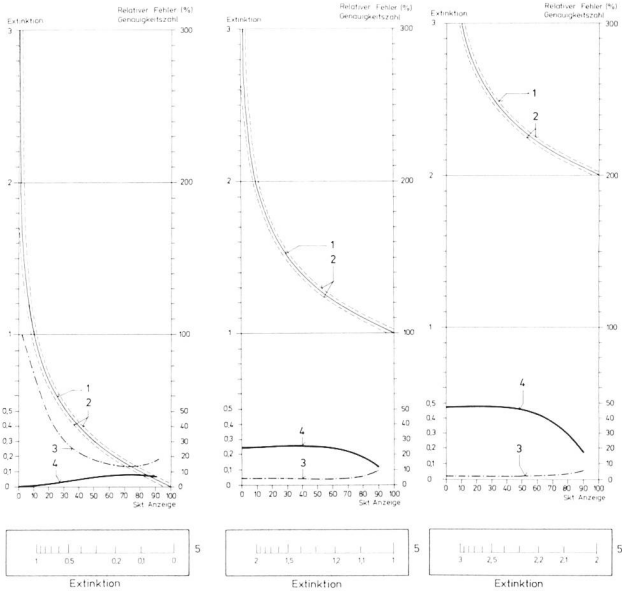


Bild 5. Unterdrückter Nullpunkt – Charakteristiken. 1 Eichkurve (Extinktion), 2 Fehlergrenze (Extinktion), 3 relativer Fehler (%), 4 Genauigkeitszahl, 5 entsprechende Skala. Links, Bereich A, Unterdrückung 0; Mitte, Bereich B, Unterdrückung 1; rechts, Bereich C, Unterdrückung 2.

einer höheren Extinktion beginnt, das heisst, dass zum Beispiel Anfahrphasen einer Produktion mit niedrigen Konzentrationen überhaupt nicht erfasst werden können. Diese Schwierigkeit kann umgangen werden, indem die Messzelle in den Vergleichszweig und der Kompensator in den Messzweig gebracht wird. Dieses Verfahren wird Substitutionsverfahren genannt. Eichkurven und Genauigkeitsverlauf für dieses Verfahren sind in Bild 6 dargestellt.

Nullpunkt-Unterdrückung und Substitution

Die Methode der Nullpunkt-Unterdrückung und das Substitutionsverfahren haben ähnliche Eigenschaften. Mit beiden Verfahren können in gewissen Bereichen hohe Genauigkeiten erreicht werden. Grosses Auflösungsvermögen wird immer nur über einen Extinktionsbereich von $E = 0$ bis $0,7$ erreicht. Der Hauptunterschied liegt bei den Messbereichen ausserhalb des Hauptmessbereiches: Beim Verfahren mit

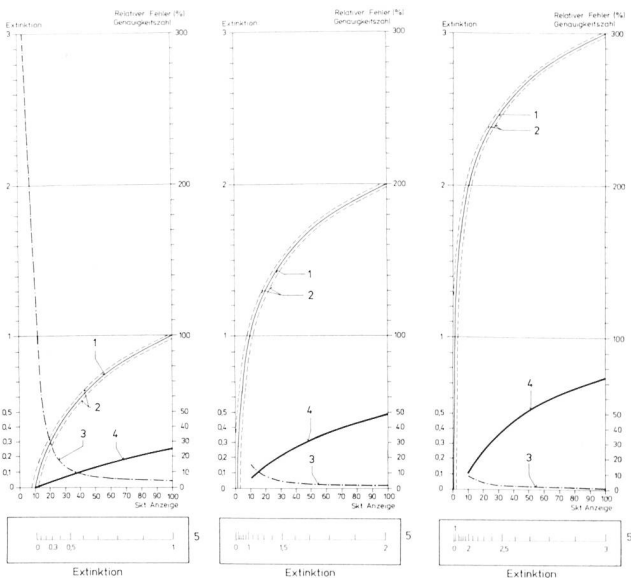


Bild 6. Substitution – Charakteristiken. 1 Eichkurve (Extinktion), 2 Fehlergrenze (Extinktion), 3 relativer Fehler (%), 4 Genauigkeitszahl, 5 entsprechende Skala. Links, Bereich A, Kompensator 1; Mitte, Bereich B, Kompensator 2; rechts, Bereich C, Kompensator 3.

unterdrücktem Nullpunkt besteht eine Anzeige ab einer bestimmten Konzentration bis zu einer beliebig hohen Konzentration; beim Substitutionsverfahren von Null bis zu einem gewissen maximalen Wert.

3. Teildurchlässige Blende in Kombination mit unterdrücktem Nullpunkt oder mit Substitution.

Wird im Vergleichszweig als Lichtabschwächer anstelle der undurchsichtigen Blende eine teildurchlässige Blende, zum Beispiel mit 50% Durchlässigkeit, verwendet, so entstehen für das Substitutionsverfahren Eichkurven nach Bild 7.

Während bei undurchlässiger Blende und einem Kompensationsgrad von $E = 2$ der maximale Genauigkeitsgrad 50 beträgt, so steigt dieser bei halbdurchlässiger Blende und einem Kompensationsgrad von $E = 2,3$ auf maximal 150. Die in Bild 7 gezeigten Genauigkeiten sind real erreichbar, weil die Hauptursache für die Fehler, die schädigenden Wirkungen der ungleichmässigen Ausleuchtung des Strahlenbündels, durch die teildurchlässigen Blenden im Masse der Teildurchlässigkeit verkleinert werden.

Grenzen der Genauigkeit

Grenzen des Kompensationsgrades

Am häufigsten werden bei der Nullpunkt-Unterdrückung feste Abschwächer mit einer Extinktion von $E = 1$ bis $E = 2$ verwendet und bei der Substitution entsprechend Kompensatoren von $E = 2$ bis $E = 3$. Damit kann die Genauigkeitszahl auf 100 bis 200 gesteigert werden.

Das Verfahren lässt sich jedoch nicht immer anwenden und insbesondere auch nicht beliebig steigern. Grenzen werden dem Verfahren durch folgende Faktoren gesetzt:

- Das Verfahren verlangt entsprechend höhere Verstärkungsgrade, denn ein Abschwächer mit der Extinktion $E = 2$ reduziert die für die Steuerung der Blende wirkungsvolle Lichtmenge auf $1/100$ des Normalfalles.
- Durch die Unterdrückung des Nullpunktes wird der Messbereich verschoben. Bei einem festen Abschwächer von $E = 1$ geht $1/2$, bei einem Abschwächer von $E = 2$ geht der Anteil von 0 bis 1 verloren; bei zusätzlicher Verwen-

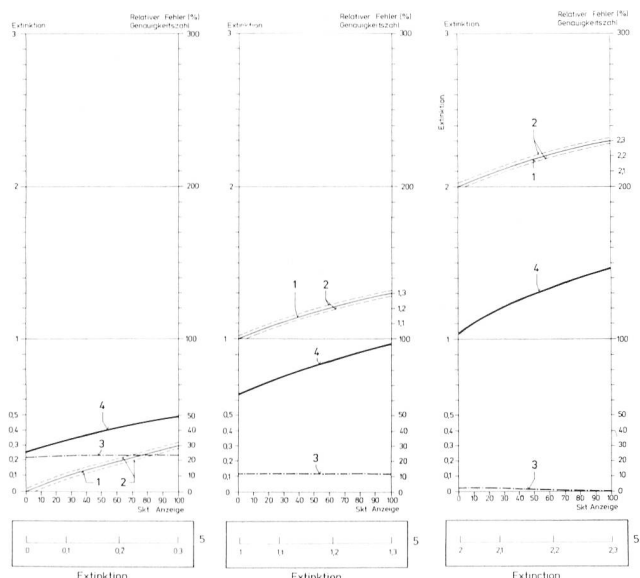


Bild 7. Substitution und teildurchlässige Blende – Charakteristiken. 1 Eichkurve (Extinktion), 2 Fehlergrenze (Extinktion), 3 relativer Fehler (%), 4 Genauigkeitszahl, 5 entsprechende Skala. Links, Bereich A, Kompensator 0,3; Mitte, Bereich B, Kompensator 1,3; rechts, Bereich C, Kompensator 2,3.

Bild 8. Eichkurve für Ozon bei Normalbedingungen und 1-cm-Schicht.

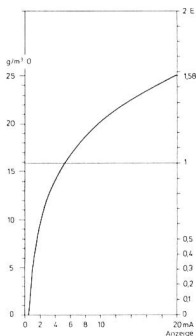
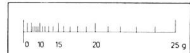


Bild 9. Skala für Ozon bei Normalbedingungen und 1-cm-Schicht.



zung einer teildurchlässigen Blende verringert sich der Messbereich zusätzlich um den Grad der Teildurchlässigkeit.

- Das Verfahren verlangt eine entsprechende Erhöhung der Messzellenschichtdicke. Die gerätemässig mögliche Schichtdicke setzt deshalb der Anwendung des Verfahrens bei kleinen Konzentrationen eine Grenze.

Grenzen der Teildurchlässigkeit

Auch mit teildurchlässigen Blenden lässt sich die Genauigkeit nicht beliebig erhöhen. Diese Methode ist nur so lange sinnvoll, als die durch die übrigen Fehlerquellen neben dem durch ungleichmässige Ausleuchtung des Strahlenbündels entstehenden Fehler vernachlässigbar sind. In der Praxis haben sich teildurchlässige Blenden bis zu einem Wert von maximal $\frac{2}{3}$ der vollen Durchlässigkeit bewährt.

Vorgehen in der Praxis

Beispiel: Überwachung von Ozongeneratoren

Für die Überwachung von Ozongeneratoren werden Messgeräte mit einem Messbereich von 0 bis 25 g Ozon/m³ verlangt. Von besonderem Interesse ist der Bereich 15 bis 25 g/m³.

Aus dem zuvor Gesagten ist zu entnehmen, dass hohe Genauigkeit – unabhängig vom Kompensationsgrad – immer nur für einen Messumfang von zirka 0,6 bis 0,7 Extinktionseinheiten erreichbar ist. Sinngemäss ist daher einem Extinktionsumfang von 0,6 Extinktionseinheiten die Veränderung der Konzentration von 15 bis 25 g/m³ zuzuordnen. Oder anders ausgedrückt: eine Konzentrationsänderung von 15 bis 25 g/m³ muss eine Extinktionsänderung von 0,6 Extinktionseinheiten ergeben, was wiederum nur mit einer gewissen Schichtdicke der Messzelle erreichbar ist. Für die Berechnung der Messzelle ist folgende Überlegung massgebend:

Wird für eine bestimmte Schichtdicke s und eine Konzentrationsänderung von 0 bis $g = \Delta G$ zum Beispiel eine Extinktion von $E = 0,6$ gefunden, so wird bei einer höheren Konzentration die gleiche Konzentrationsänderung annähernd dieselbe Extinktionsänderung verursachen. Die zu erwartende Extinktionsänderung ist also annähernd unabhängig davon, ob sich die Konzentration von 0 bis 10, 5 bis 15, 10 bis 20 oder 15 bis 25 g/m³ verändert. Die notwendige Schichtdicke für eine Konzentrationsänderung von 15 bis 25 g/m³ kann daher so gewählt werden, als ob eine Konzentrationsänderung von 0 bis 10 g/m³ stattfinden würde. Damit lässt sich die Schichtdicke nach dem Beerschen Gesetz berechnen.

Voraussetzung ist hierbei:

1. Gewünschte Extinktion $E = 0,7$

2. Dazugehörige Konzentration 10 g/m³ bei Normalbedingungen

$$G = E \cdot MG \cdot 1000: s \cdot \varepsilon = 15,8: s \cdot E$$

$$s = 15,8: G \cdot E = 15,8 \cdot 0,7: 10 = 1,1 \text{ cm}$$

Bei dieser Schichtdicke ergibt eine Ozonkonzentration von 25 g/m³ eine Extinktion von:

$$E = G \cdot s: 15,8 = 25 \cdot 1: 15,8 = 1,58$$

Offenbar ist das Messproblem mit dem Substitutionsverfahren mit folgenden Annahmen optimal zu lösen:

- Schichtdicke = 1 cm
- Kompensator = $E \cdot 1,6$

Der Messumfang umfasst 0 bis 25 g/m³; das Auflösungsvermögen ist hoch im Bereich von 15 bis 25 g/m³.

Bild 8 zeigt die entsprechende Eichkurve, Bild 9 die dazugehörige Analogskala.

Adresse des Verfassers: Dr. Willy Sigrist, Sigrist Photometer AG, Hofurlistrasse 1, Postfach, CH-6373 Ennetbürgen.

Kaat, Wust und Unsuberkeit

Gedanken von Ulrich Ruoff zum Buch Martin Illi «Von der Schissgruob zur modernen Stadtentwässerung»

Die Kapiteltitle verraten es: *Martin Illi* hat im Auftrag der Stadtentwässerung Zürichs nicht nur eine Geschichte über Abwasseranlagen geschrieben, sondern auch viele allgemeinere Probleme der Stadtentsorgung zur Sprache gebracht. Ein anderes Buch mit einer gleichen Fülle an histori-

Von der Schissgruob zur modernen Stadtentwässerung. Von *Martin Illi*. Herausgegeben von der Stadtentwässerung Zürich. Verlag Neue Zürcher Zeitung, Zürich, 1987. 21 × 27 cm, 264 S., illustriert, kartoniert 50 Franken.

Wie in der Stadt Zürich Kot, Mist, Strassendreck und schmutziges Wasser beseitigt wurde, wird anhand von Dokumenten und historischen Quellen gezeigt. Dabei bleiben die Autoren (neben dem Hauptverfasser hat *Jörg Wiesmann* ein Kapitel beigetragen) aber nicht im Historischen stecken; es werden auch die Grundlagen des modernen Umweltschutzes, die heutige Problematik der Entsorgung unserer Wohlstandsgesellschaft behandelt. Die in der vorindustriellen Zeit in Ehgräben oder in Strassenrinnen gesammelten organischen Abfälle konnten noch direkt als Dünger verwendet werden. Unter dem Druck einer schweren Typhusepidemie beschlossen die Stimmbürger der Stadt Zürich 1867 die Abtrittgruben und Ehgräben aufzuheben. Zu dieser Zeit wurden auch die ersten Wasserklosetts installiert, wie wir sie heute noch – nur wenig verändert – immer noch brauchen. Als die Verschmutzung der Limmat nicht mehr toleriert werden konnte, wurde 1925 die erste Zürcher Kläranlage im Werdhölzli erstellt. Diese ist seither zur grössten Kläranlage der Schweiz ausgebaut worden.

Der zweite Teil des Buches ist ein buntes Mosaik: Aus verschiedensten Epochen wird gezeigt, wie die Entsorgungsprobleme gelöst wurden. Aus vorchristlicher Zeit werden Funde aus dem Zweistromland, dem Indusgebiet, aus Ägypten, Palästina, Griechenland und Italien besprochen. Aus dem Mittelalter wird die Latrine in der Klosterarchitektur am Beispiel St. Gallens erklärt. Zürcher Unterlagen dienen der Darstellung der folgenden Entwicklung bis in die Neuzeit.

Die reich illustrierte Monographie soll das Interesse an den Aufgaben wecken, die sich den Kommunen heute auf dem Gebiet der Entsorgung stellen. Die Auseinandersetzung mit diesen Aufgaben unserer Zeit ist wichtig. Sie muss nicht nur neu überdacht werden, es waren und sind dafür auch grosse Aufwendungen und Kosten nötig.

G. Weber