Über das Verhalten wässriger Ozonlösungen¹⁾

Von FRITZ SULZER

Mitteilung Nr. 131 der Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung
und Gewässerschutz an der ETH, Zürich. Direktor: Prof. Dr. O. JAAG

Manuskript eingegangen am 26. September 1957

¹⁾ Herrn Prof. Dr. W. STUMM, Harvard University, USA, sei für anregende Diskussionen, den Herren Dres. K. WUHRMANN und F. ZEHENDER, EAWAG, Zürich, für das Interesse an dieser Arbeit und zahlreiche Ratschläge herzlich gedankt.

1. Der quantitative Nachweis geringer Ozonkonzentrationen

Neuere Untersuchungen über die keimtötenden Eigenschaften wässriger Ozonlösungen haben ergeben, dass Ozon in geringsten Mengen wirkt. So konnten WUHRMANN und MEYRATH [13]²⁾ zeigen, dass eine Konzentration von $1\text{ }\mu\text{g}$ pro Liter ($= 0,02\text{ }\mu\text{M/l}$) beispielsweise für *Escherichia coli* noch äusserst bakterizid ist. Für experimentelle Untersuchungen über die Wirksamkeit von Ozon sowie für die Betriebskontrolle von Trinkwasser-ozonisierungsanlagen ist deshalb eine Analysenmethode von Wichtigkeit, die im Bereich der genannten Konzentration spezifisch und einigermaßen genau ist.

Die erwähnten Autoren verwendeten für ihre Ozonbestimmungen zwei verschiedene, kolorimetrische Verfahren: einerseits das von ZEHENDER und STUMM [14] empfohlene, das auf einer Oxydation zweiwertigen Mangans durch Ozon und anschliessender Farbreaktion mit *o*-Tolidin beruht, andererseits ein auf den Untersuchungen von DORTA-SCHAEPPi und TREADWELL [3] beruhendes, welchem die oxydative Entfärbung von Indigosulfonat zugrunde liegt. Es wurde dabei angenommen, dass mit dem Mangan-*o*-Tolidinreagens molekulares Ozon spezifisch nachgewiesen werde, während Indigosulfonat auch mit gewissen unbekannten, jedoch relativ stabilen Zwischenprodukten des Ozonzerfalls reagiere.

Weitere Versuche bestätigten, dass unter gewissen Bedingungen in wässrigen Lösungen sehr ausgeprägte Differenzen der Ozonwerte erhal-

²⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 28.

ten werden konnten und dass im Extremfall mit der Mangan-*o*-Tolidinmethode kein Ozon nachzuweisen war, während das Indigosulfonatreagens noch beträchtliche Mengen ozonartiger Verbindungen anzeigte. Verschiedene Gründe liessen uns jedoch daran zweifeln, dass in wässriger Lösung relativ grosse Konzentrationen oxydativ wirksamer Zerfallsprodukte auftreten und in der beschriebenen Weise analytisch nachgewiesen werden können. Die unterschiedlichen Analysenwerte veranlassten uns vielmehr, einige Ozonbestimmungsmethoden näher zu prüfen und an reinen sowie natürlichen ozonisierten Wässern ausgedehnte analytisch-vergleichende Untersuchungen durchzuführen.

Da anzunehmen war, dass der chemische Nachweis des Ozons durch gewisse, in chemisch nicht absolut reinem Wasser vorhandene Substanzen sowie durch Ozonisierungsprodukte gestört werden kann, versuchten wir, als Grundlage unserer Ozonbestimmungen eine physikalische Methode zu verwenden. Als solche kam das direkte, spektrophotometrische Verfahren in Frage. Ozonlösungen weisen eine typische, breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei $260\text{ m}\mu$ auf, das sich sehr gut zur Absorptionsmessung eignet. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt nach KILPATRICK *et al.* [6] $\varepsilon = 2,93 \cdot 10^3 (\pm 0,03 \cdot 10^3) \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$. Diese Methode wurde bereits von ALDER und HILL [1] bei der Untersuchung des Ozonzerfalls in wässriger Lösung verwendet, insbesondere aber von KILPATRICK *et al.* [6] geprüft und als zuverlässig befunden. Da natürliche Wässer die ultraviolette Strahlung zum Teil bedeutend stärker absorbieren als reines Wasser, musste diese Eigenabsorption der untersuchten Wässer in unseren Versuchen sorgfältig berücksichtigt werden (siehe experimentellen Teil).

Auf Grund der direkten, physikalischen Ozonmessungen konnten somit verschiedene chemische Bestimmungsmethoden beurteilt werden. Als solche waren besonders Farbreaktionen mit kolorimetrischer Auswertung von Interesse, die einfache und rasche Messungen erlauben und deshalb auch für die Trinkwasserpraxis in Frage kommen. Wir prüften einerseits das von ZEHENDER und STUMM [14], anderseits das von HETTICHE [4] angegebene Verfahren. Dieses schon verschiedentlich vorgeschlagene Verfahren (siehe zum Beispiel HOATHER [5]) beruht, wie die bekannte Chlorbestimmung, auf der direkten Verwendung von *o*-Tolidin-Reagens. Betreffend Einzelheiten der von uns modifizierten Ausführung sei auf den nachfolgenden experimentellen Teil verwiesen. Aus äusseren Gründen konnten wir vorläufig keine weiteren Methoden, wie zum Beispiel diejenigen von LITTMAN und BENOLIEL [8] (spektrophotometrische Bestimmung

des durch Ozon ausgeschiedenen Jods), RAWSON [9] (kolorimetrische Bestimmung des ausgeschiedenen Jods mit Stärke) oder DORTA-SCHAEPPi und TREADWELL [3] in den Vergleich miteinbeziehen.

Die Farbintensitäten wurden normalerweise mit einem Beckman-Spektrophotometer gemessen. Für die Mangan-*o*-Tolidin-Methode war auf Grund der Angaben von ZEHENDER und STUMM [14] Proportionalität von Ozonkonzentration und Farbintensität (Extinktion) sowie Gültigkeit des Beer-Lambertschen Gesetzes anzunehmen. Die Ozonkonzentration liess sich deshalb nach folgender Beziehung berechnen:

$$c = \frac{E}{\epsilon \cdot d},$$

wobei c Ozonkonzentration; E Extinktion; ϵ Extinktionskoeffizient; d Schichtdicke.

Bei Verwendung der Dimensionen Mol pro Liter für c und Zentimeter für d entspricht ϵ somit einem molaren Extinktionskoeffizienten. Der von ZEHENDER und STUMM mit Hilfe eines Filterphotometers (Lumetron, Filter 440) bestimmte Koeffizient konnte nur unter Berücksichtigung eines experimentell ermittelten Umrechnungsfaktors für unsere Messungen verwertet werden. Auf Grund von Vergleichsmessungen mit beiden Photometern ergab sich für das Absorptionsmaximum der Mangan-*o*-Tolidin-Lösungen bei 440 m μ ein auf Ozon bezogener «molarer» Extinktionskoeffizient $\epsilon = 5,1 \cdot 10^4$ l/Mol·cm.

Bei Verwendung der einfachen *o*-Tolidin-Methode, die auf der kolorimetrischen Bestimmung der durch Ozon direkt bewirkten Gelbfärbung von *o*-Tolidin-Lösung beruht, konnte die Extinktionsmessung ebenfalls bei 440 m μ ausgeführt werden. Die Eichung erfolgte im Bereich von 0,4 bis 25 μ M/l mit Hilfe spektrophotometrisch bestimmter Ozonwerte. Abbildung 1 gibt die Extinktion der Ozon-*o*-Tolidin-Lösungen (1 cm Schicht) in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration wieder.

Da keine lineare Abhängigkeit vorliegt, muss die Konzentrationsbestimmung entweder graphisch durch Auswertung der Eichkurve oder rechnerisch mittels Näherungswerten bzw. Extinktionskoeffizienten, die nur für beschränkte Konzentrationsbereiche gültig sind, erfolgen. Für Konzentrationen unter 5 μ M/l (250 μ g/l) ergibt sich ein in bezug auf Ozon berechneter «molarer» Extinktionskoeffizient von $\epsilon' = 3,7 \cdot 10^4$ ($\pm 0,3 \cdot 10^4$) l/Mol·cm (entspricht der punktierten Geraden in Abb. 1). Für Konzentrationen zwischen 5 und 20 μ M/l kann ein «molarer» Extinktionskoeffizient von $\epsilon'' = 3,2 \cdot 10^4$ ($\pm 0,3 \cdot 10^4$) l/Mol·cm verwendet werden (vgl. gestrichelte Gerade in Abb. 1).

Abbildung 1

Eichkurve für Ozonbestimmung mit *o*-Tolidin-Reagens.

Extinktion in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration (440 mμ, 1 cm Schicht). ——— Eichkurve; Gerade entsprechend Näherungswert $\epsilon' = 3,7 \cdot 10^4$ l/Mol·cm (Bereich 0–5 μM/l), ——— Gerade entsprechend Näherungswert $\epsilon'' = 3,2 \cdot 10^4$ l/Mol·cm (Bereich 5–20 μM/l).

Ein Vergleich des physikalischen mit den beiden chemischen Bestimmungsverfahren zeigt, dass die einfache *o*-Tolidin-Methode etwa zehnmal empfindlicher als die spektrophotometrische ist, während das Mangan-*o*-Tolidin-Reagens eine sogar fast zwanzigmal grössere Empfindlichkeit aufweist. Doch ergab sich aus unseren Versuchen, dass die Mangan-*o*-Tolidin-Methode unter Umständen zu ausgesprochen fehlerhaften Resultaten führt. In unserer Tabelle sind einige wenige Analysenergebnisse aus einer grossen Zahl vergleichender Messungen zusammengestellt. Die Werte wurden grösstenteils durch graphische Auswertung von Ozonzerfalls-

Ozonbestimmungen in einigen Wässern

Bestimmungsmethoden:

- a) Spektrophotometrisch bei 260 m μ (UV-Methode);
 b) nach ZEHENDER und STUMM [14] (Mn-*o*-T-Methode);
 c) mit *o*-Tolidin-Reagens (*o*-T-Methode).

	Ozonkonzentration $\mu\text{M/l}$		
	nach a) (UV)	nach b) (Mn- <i>o</i> -T)	nach c) (<i>o</i> -T)
A. Versuche bei verschiedenen Temperaturen:			¹⁾
Bidestilliertes Wasser 5,0° C	25,3	—	22,3
Bidestilliertes Wasser 20,0° C	15,2	—	14,8
Bidestilliertes Wasser 30,0° C	8,62	—	9,25
B. Zerfallsversuche bei 20° C:			
1. Bidestilliertes Wasser (Anfangskonzentration 11,5 $\mu\text{M/l}$)			
nach 1/2 h Zerfall	11,3	10,8	10,6
nach 13 h Zerfall	4,3	3,7	4,6
nach 24 h Zerfall	1,86	0,96	1,88
2. ETH-Leitungswasser (Anfangskonzentration 13 $\mu\text{M/l}$)			
nach 5 min Zerfall	11,8	10,5	11,3
nach 50 min Zerfall	3,15	2,1	3,45
nach 95 min Zerfall	0,65	0,1	0,85
3. Zürichseewasser (schnellfiltriert) (Anfangskonzentration 13,5 $\mu\text{M/l}$)			
nach 5 min Zerfall	8,8	0,6	9,9
nach 20 min Zerfall	2,6	< 0,01	3,4
nach 35 min Zerfall	0,17	< 0,01	0,25
4. Bodenseewasser (schnellfiltriert) (Anfangskonzentration 12,5 $\mu\text{M/l}$)			
nach 5 min Zerfall	7,8	0,5	8,0
nach 20 min Zerfall	1,5	< 0,01	1,7
nach 35 min Zerfall	0,07	< 0,01	0,1
¹⁾ Konzentrationen unter Verwendung des Extinktionskoeffizienten $\epsilon'' = 3,2 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ berechnet.			

kurven (siehe Abschnitt 3) erhalten. Sie geben gleichzeitig einen qualitativen Hinweis auf die Zerfallsgeschwindigkeiten.

Während in bidestilliertem Wasser und den bis jetzt geprüften Grundwässern die drei Bestimmungsmethoden bei Ozonkonzentrationen zwischen 5 und 20 $\mu\text{M/l}$ übereinstimmende Resultate lieferten (Unterschiede bis $\pm 10\%$), wichen in Oberflächenwässern die spektrophotometrisch und die nach ZEHENDER und STUMM bestimmten Gehalte sehr stark voneinander ab. Die einfache *o*-Tolidin-Methode ergab jedoch Werte, die bei allen untersuchten Wässern mit den spektrophotometrisch erhaltenen übereinstimmten. Ähnliche Verhältnisse wie bei Oberflächenwässern konnten wir mit bidestilliertem Wasser, dem kleinste Mengen Wasserstoffperoxyd zugesetzt waren, beobachten: während die spektrophotometrische und die *o*-Tolidin-Methode übereinstimmende Werte ergaben, liess sich je nach Wasserstoffperoxydkonzentration mit der Mangan-*o*-Tolidin-Methode weniger oder gar kein Ozon nachweisen. Weitere Versuche ergaben experimentelle Anhaltspunkte dafür, dass Wasserstoffperoxyd die Ozonbestimmung mit dem Mangan-*o*-Tolidin-Reagens stört, indem das durch die Reaktion von Ozon mit zweiwertigem Mangan entstehende höherwertige Mangan durch Wasserstoffperoxyd wieder reduziert und damit für die Farbstoffbildung mit *o*-Tolidin unwirksam wird. Wir nehmen an, dass in natürlichen Wässern ähnlich störende Bestandteile vorhanden sind (oder/und beim Ozonisieren entstehen), welche einen niedrigeren Ozongehalt vortäuschen; doch haben wir für solche Verbindungen vorläufig noch keine näheren Anhaltspunkte.

Auf Grund dieser Resultate geben wir bis auf weiteres der einfachen *o*-Tolidin-Methode für die Ozonbestimmung gegenüber der Mangan-*o*-Tolidin-Methode eindeutig den Vorzug. Wir verkennen dabei die Schwierigkeiten, die sich aus der Unbeständigkeit der farbigen Reaktionsprodukte von Ozon mit *o*-Tolidin ergeben, nicht. Das Einhalten eines fixen, kurzen Zeitintervalls zwischen Zugabe der Ozonlösung zum Reagens und Messung der Absorption erlaubt jedoch, sehr gut reproduzierbare Werte zu erhalten. Die Nichtlinearität der Extinktion in Funktion der Ozonkonzentration kann in bestimmten Konzentrationsbereichen, insbesondere dem für Desinfektionsuntersuchungen wichtigen unterhalb 5 $\mu\text{M/l}$, vernachlässigt werden. Es darf des weitern angenommen werden, dass die *o*-Tolidin-Methode auch kleinere Konzentrationen als die spektrophotometrisch nachgeprüften (das heisst unterhalb 0,4 $\mu\text{M/l}$) richtig wiedergibt. Die Temperatur der Wasserproben beeinflusst nach unseren Erfahrungen die Farbentwicklung und das Ausbleichen der Farbe kaum; zwischen 5° und 30°

stimmten die *o*-Tolidin-Werte weitgehend mit den spektrophotometrisch gemessenen überein.

2. Die Ozonaufnahme verschiedener Wässer

Die theoretischen Grundlagen der Ozonabsorption in Wasser sind von TAYLOR [12] unter Berücksichtigung technischer Gegebenheiten eingehend behandelt worden. Angaben von HOATHER [5] und anderen zeigen jedoch, dass die theoretisch zu erwartenden Ozonkonzentrationen in verschiedenen Wässern nicht erreicht werden. Es muss deshalb angenommen werden, dass die Wasserqualität einen starken Einfluss auf den durch Begasung erreichbaren Ozongehalt hat.

Diese Zusammenhänge lassen sich besonders leicht aus Ozonaufnahmekurven ersehen, die in einfacher Weise durch fortlaufende Bestimmungen des gelösten Ozons während der Behandlung eines Wassers mit einem konstanten, ozonhaltigen Gasstrom erhalten werden. STUMM [11] führte unter Verwendung des Mangan-*o*-Tolidin-Reagens entsprechende Untersuchungen an verschiedenen Wässern durch und konnte drei Wassertypen feststellen:

- a) Wasser, das dem theoretischen Ansatz gemäss (siehe unten) Ozon aufnimmt und den apparativen Einrichtungen entsprechend rasch den Sättigungswert erreichen lässt (zum Beispiel bidestilliertes Wasser);
- b) Wasser, das nach einer gewissen Zeitspanne (im folgenden kurz Induktionsperiode genannt) in annähernd theoretisch zu erwartender Geschwindigkeit den Sättigungswert erreichen lässt (zum Beispiel Grundwasser);
- c) Wasser, das nach verhältnismässig langer Induktionsperiode nur langsam Ozon aufnimmt und auch während längerer Ozonisierung keinen Sättigungswert erreichen lässt (zum Beispiel Oberflächenwasser).

Wir haben einige Versuche mit den drei Wassertypen – unter etwas weniger intensiven Ozonisierungsbedingungen – bei gleichzeitiger Verwendung von Mangan-*o*-Tolidin- und dem einfachen *o*-Tolidin-Reagens wiederholt. Unsere Vergleichsmessungen sind in Abbildung 2 dargestellt.

Die Mangan-*o*-Tolidin-Methode ergab im Prinzip die nach den Angaben von STUMM zu erwartenden Ozonaufnahmekurven. Für ETH-Leitungswasser (annähernd Grundwassertyp) konnte zwar keine eindeutige Induktionsperiode mit anschliessend raschem Ozonanstieg festgestellt werden, während mit Zürichseewasser (Oberflächenwassertyp) unter den gewählten

Abbildung 2

Vergleich von Ozonaufnahmekurven.

Ozonbestimmungen mit *o*-Tolidin bzw. Mangan-*o*-Tolidin-Reagens.

1 ——— bidestilliertes Wasser; 2 - - - - - ETH-Leitungswasser; 3 Zürichseewasser.

Bedingungen innerhalb 30 Minuten die Induktionsperiode nicht überschritten wurde. Die Bestimmungen mit dem einfachen *o*-Tolidin-Reagens zeigten jedoch, dass auch in Oberflächenwasser kurz nach dem Beginn der Begasung Ozon nachweisbar ist. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Wassertypen sind bezüglich der Ozonaufnahme offenbar mehr gradueller Natur. Gründe für das Abweichen der Mangan-*o*-Tolidin-Werte von den wirklichen Ozonwerten wurden bereits diskutiert (siehe Seite 21).

Unsere weiteren Untersuchungen über die Ozonaufnahme verschiedener Wässer wurden nur noch mit dem *o*-Tolidin-Reagens, unter gleichzeitiger Kontrolle mittels der direkten spektrophotometrischen Methode, durchgeführt. Auf die während den Ozonbehandlungen auftretenden Absorptionsveränderungen im ultravioletten Gebiet soll jedoch im vorliegenden Zusammenhang nicht näher eingegangen werden. Die unter möglichst gleichartigen Ozonisierungsbedingungen durchgeführten Versuche ergaben die in Abbildung 3 dargestellten Resultate. Zum Vergleich ist in der

Abbildung die mittels einer einfachen Gasabsorptionsgleichung (siehe zum Beispiel LEWIS und WHITMAN [7], TAYLOR [12]) berechnete Aufnahme-kurve eingezeichnet. Die Berechnung erfolgte nach folgendem Ansatz:

$$\frac{dc_t}{dt} = k (c_s - c_t),$$

wobei c_t Gaskonzentration im Zeitpunkt t ; c_s Sättigungskonzentration;
 k Gasaufnahmekoeffizient.

Werden als Anfangsbedingungen $t = 0$, $c_t = 0$ eingesetzt, so ergibt sich für die integrierte Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_s}{c_s - c_t} \quad \text{bzw.} \quad c_t = c_s (1 - e^{-kt}).$$

Während c_s insbesondere vom Ozongehalt des Gases und der Temperatur abhängig ist, wird k stark durch die apparative Gestaltung der Begasung beeinflusst und ist deshalb ein Ausdruck für die Absorptionsleistung des

Abbildung 3

Ozonaufnahme verschiedener Wässer.

Ozonbestimmung mit *o*-Tolidin. Versuchstemperatur 20°. ---- theoretische Aufnahme-kurve; 1 bidestilliertes Wasser; 2 einfach destilliertes Wasser; 3 ETH-Leitungswasser; 4 Grundwasser Au ZH; 5 Zürichseewasser, filtriert; 6 Bodenseewasser, filtriert.

Begasungssystems. Unter Auswertung der experimentell in bidestilliertem Wasser ermittelten Ozonaufnahmekurve setzten wir für unsere Berechnungen folgende numerische Daten ein: $c_s = 5,40 \mu\text{M/l}$, $k = 0,175 \text{ min}^{-1}$ (Temperatur 20°).

Während bidestilliertes und Grundwasser Absorptionskurven aufwiesen, die annähernd der theoretisch berechneten folgten, zeigten Oberflächenwässer eine bedeutend verlangsamte Ozonaufnahme. Einfach destilliertes Wasser, das in einem Destillierapparat mit Elektrodenheizung aus Leitungswasser hergestellt wurde, zeigte interessanterweise ebenfalls eine stark verlangsamte Ozonaufnahme. In keinem Fall konnte eine typische Induktionsperiode festgestellt werden. Die in den Ultraviolett-spektren nachweisbaren Veränderungen liessen hingegen darauf schliessen, dass unter Umständen durch die Ozonisierung langsame Umsetzungen gewisser unbekannter Substanzen vor sich gingen. Im übrigen dürfte der bereits von STUMM [II] diskutierte, katalytische Zerfall des Ozons während der Ozonisierung die Aufnahmekurve entscheidend beeinflussen.

3. Der Ozonzerfall in natürlichen Wässern

Der Zerfall des Ozons in natürlichen Wässern ist für eine Beurteilung des Ozonbedarfs zur Wasserdesinfektion ebenfalls von Bedeutung. Leider sind darüber nur spärliche Daten erhältlich (zum Beispiel TAYLOR [12]). Wir haben deshalb für einige Wässer auch Ozonzerfallskurven aufgenommen. Diese ergaben sich, analog den Aufnahmekurven, durch fortlaufende Bestimmung des gelösten Ozons in einem mehrliterigen Ansatz, der zu Beginn kräftig ozonisiert worden war. Es wurden sowohl mit der UV- als auch mit den beiden *o*-Tolidin-Methoden Messungen durchgeführt (siehe Seite 20, Tabelle). Abbildung 4 zeigt die bei 20° mittels *o*-Tolidin-Reagens bestimmten Werte für Konzentrationen unterhalb $10 \mu\text{M/l}$.

Bekanntlich ist die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons sehr stark vom pH der Lösung abhängig (vgl. STUMM [10]). Dass jedoch auch der Gehalt an Spurensubstanzen einen auffallenden Einfluss haben kann, zeigen die unterschiedlichen Kurven für einfach und bidestilliertes Wasser. Äussere Bedingungen, wie Gefässart und -grösse, Wasserbewegung usw., beeinflussen den Zerfall ebenfalls stark. Es liegen aber noch zu wenige detaillierte Untersuchungen vor, um den Einfluss der verschiedenen Faktoren im einzelnen zu erkennen. Es sei auch auf die grossen Schwierigkeiten hingewiesen, die sich einer theoretischen Interpretation des Ozonzerfalls entgegen-

Abbildung 4

Ozonzerfall in verschiedenen Wässern.

Ozonbestimmung mit *o*-Tolidin. Versuchstemperatur 20°. Ausschnitte der Zerfallskurven unterhalb 10 $\mu\text{M/l}$. 1 bidestilliertes Wasser; 2 einfach destilliertes Wasser; 3 ETH-Leitungswasser; 4 Grundwasser Au ZH; 5 Zürichseewasser, filtriert; 6 Bodenseewasser, filtriert.

stellen (siehe KILPATRICK *et al.* [5]). Die vorliegenden Daten sollen einzig in qualitativer Weise die zu erwartenden Unterschiede für verschiedene Wässer aufzeigen. Während der Ozonzerfall von 10 $\mu\text{M/l}$ auf 5 $\mu\text{M/l}$, das heisst auf die Hälfte, unter unseren experimentellen Bedingungen in bidestilliertem Wasser mehrere Stunden benötigte, erfolgte er in Grundwässern innerhalb ungefähr 20 Minuten und in Oberflächenwässern innerhalb etwa 10 Minuten. Je nach Verschmutzungsgrad des Wassers dürften diese Zerfallszeiten stark schwanken.

4. Experimenteller Teil

Die wässrigen Ozonlösungen stellten wir durch Einleiten ozonhaltiger Luft (mit rund 0,1% oder weniger Ozon) her. Normalerweise wurden Versuche mit 1–3 l Wasser in Pyrexflaschen angesetzt, wobei zur Bestimmung der Ozonaufnahmekurven auf möglichst konstante Ozonisierungsbedingungen geachtet wurde (konstanter Gasstrom, stabile Spannung am Ozonisator, gleichartige Gasverteilung, konstante Wassertemperatur). Der

Ozonzerfall wurde nach ungefähr 15minütigem, kräftigem Ozonisieren im unbewegten Wasser gemessen. Die Probenahmen erfolgten durch Abpipettieren. Die dabei zu erwartenden Ozonverluste dürften den Vergleich der Bestimmungsmethoden kaum beeinflusst haben, da die Proben für alle Bestimmungen in gleicher Weise dem Versuchsgefäß entnommen wurden.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung diente ein Beckman-Spektrophotometer DU mit Wasserstofflampe und 10-cm-Quarzküvetten (Wellenlänge 260 $m\mu$, Spaltbreite 0,64 mm). Als Vergleichslösung wurde bidestilliertes Wasser verwendet. Die Eigenabsorption der verschiedenen Wässer musste jeweils bei der Bestimmung der durch das Ozon hervorgerufenen Absorption berücksichtigt werden; dabei war zu beachten, dass sich während der Ozonbehandlung die Eigenabsorption zum Teil verminderte. Bei der Bestimmung des Ozonzerfalls in solchen Wässern wurde die nach dem Zerfall gemessene Absorption als Nullwert verwendet. Die dem Versuchsgefäß entnommenen Proben wurden direkt in die Messküvetten pipettiert und innerhalb 1 Minute photometriert.

Die von ZEHENDER und STUMM [14] angegebene Methode zur Ozonbestimmung wurde in unseren Versuchen wie folgt ausgeführt: Aus dem Versuchsgefäß wurden 50-ml-Proben pipettiert und sofort zu 5 ml Mangansulfatlösung (nach Vorschrift) fließen gelassen. Nach einminütiger Wartezeit wurden 2,5 ml *o*-Tolidin-Lösung zugesetzt und nach weiteren 5–10 Minuten die Farbintensität mit dem Beckman-Spektrophotometer (Wellenlänge 440 $m\mu$, Spaltbreite 0,50 mm bei Verwendung der Wasserstofflampe bzw. 0,03 mm bei Verwendung der Wolframlampe) bestimmt. Normalerweise kamen 1-cm-Küvetten zur Verwendung.

Die einfache *o*-Tolidin-Methode (vgl. auch HETTCHÉ [4]) gestaltete sich folgendermassen: 50-ml-Proben wurden aus dem Versuchsgefäß pipettiert und zu 2,5 ml *o*-Tolidin-Reagens gegeben. Sofort nach Zugabe, das heisst entsprechend unserer Messanordnung regelmässig nach 60 Sekunden, wurde die Farbstärke der gelben Lösung im Beckman-Spektrophotometer (440 $m\mu$, Spalt 0,50 bzw. 0,03 mm) bestimmt. Die Herstellung des *o*-Tolidin-Reagens erfolgte nach den Vorschriften der amerikanischen Einheitsmethoden [2], indem 1,35 g *o*-Tolidin-Dihydrochlorid in 500 ml bidestilliertem Wasser gelöst und anschliessend mit einer Lösung von 150 ml reiner, konzentrierter Salzsäure (36%) in 350 ml bidestilliertem Wasser versetzt wurden.

Einfach destilliertes Wasser stellten wir kontinuierlich in einer Destillationsapparatur mit Elektrodenheizung («Electrodest») her, während bi-

destilliertes Wasser in 5-l-Ansätzen durch Destillation von total entsalztem Wasser, dem etwas alkalische Permanganatlösung zugesetzt war, gewonnen wurde.

5. Zusammenfassung

Eine einfache kolorimetrische Ozonbestimmungsmethode mit *o*-Tolidin-Reagens wurde mit Hilfe der direkten spektrophotometrischen Methode (Absorption bei 260 m μ) geprüft und geeicht.

Die Mangan-*o*-Tolidin-Methode nach ZEHENDER und STUMM [14] und die direkte spektrophotometrische Methode ergaben unter gewissen Bedingungen äusserst stark voneinander abweichende Resultate, während die mit der einfachen *o*-Tolidin-Methode und die spektrophotometrisch bestimmten Werte in allen Versuchen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

Es wird deshalb bis auf weiteres zur Messung geringer Ozongehalte in wässerigen Lösungen die einfache *o*-Tolidin-Methode empfohlen.

Für verschiedene Wässer wurden Ozonaufnahme- und Zerfallskurven bestimmt und die Resultate kurz diskutiert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. G. ALDER und G. R. HILL, *The Kinetics and Mechanism of Hydroxide Ion Catalyzed Ozone Decomposition in Aqueous Solution*, J. Amer. chem. Soc. 72, 1884–1886 (1950).
- [2] American Public Health Association, Inc., *Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes*, 10th ed. (American Public Health Association, New York 1955).
- [3] Y. DORTA-SCHAEPI und W. D. TREADWELL, *Über eine kolorimetrische Bestimmung von hochverdünntem Ozon in Sauerstoff*, Helv. chim. Acta 32, 356–364 (1949).
- [4] O. HETTCH, *Ozonbestimmung in Trinkwasser*, Arch. Hyg. Bakt. 137, 117–125 (1953).
- [5] R. C. HOATHER, *Some Experimental Observations on the Solubility of Ozone and the Ozonization of a Variety of Waters*, J. Inst. Wat. Eng. 2, 358–368 (1948).
- [6] M. L. KILPATRICK, C. C. HERRICK und M. KILPATRICK, *The Decomposition of Ozone in Aqueous Solution*, J. Amer. chem. Soc. 78, 1784–1789 (1956).
- [7] W. K. LEWIS und W. G. WHITMAN, *Principles of Gas Absorption*, Industr. Engng. Chem. 16, 1215–1220 (1924).
- [8] F. E. LITTMAN und R. W. BENOLIEL, *Continuous Oxidant Recorder*, Analyt. Chem. 25, 1480–1483 (1953).

- [9] A. E. RAWSON, *Ozonization. I. The Estimation of Ozone*, Wat. & Wat. Engng. 57, 56–64 (1953).
- [10] W. STUMM, *Der Zerfall von Ozon in wässriger Lösung*, Helv. chim. Acta 37, 773 bis 778 (1954).
- [11] W. STUMM, *Einige chemische Gesichtspunkte zur Wasserozonisierung*, Schweiz. Z. Hydrol. 18, 201–207 (1956).
- [12] J. M. TAYLOR, *Some Characteristics of Ozone in Relation to Water Treatment*, J. Inst. Wat. Eng. 1, 187–201 (1947).
- [13] K. WUHRMANN und J. MEYRATH, *Über die bakterizide Wirkung wässriger Ozonlösungen*, Schweiz. Z. Path. Bakt. 18, 1060–1069 (1955).
- [14] F. ZEHENDER und W. STUMM, *Die Ozonbestimmung bei der Trinkwasseruntersuchung* (2. Mitteilung), Mitt. Lebensm. Hyg. 44, 206–213 (1953).