

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Fakultät Life Sciences

Überprüfung und Reduzierung der Ozonbelastung zur Sicherstellung der Arbeitssicherheit
am Beispiel der Druckerei der HSU

Bachelorarbeit

Im Studiengang Hazard Control

Vorgelegt von

Marcel Six

203 72 56

Hamburg

Am 29. August 2014

Gutachter:
Gutachter:

Prof. Dr.
Prof. Dr.

Susanne Heise
Bernd Niemeyer

HAW Hamburg
HSU / Unibw Hamburg

Vorwort

Das Thema für diese Arbeit wurde nach Abschluss meines Praxissemesters an der Helmut-Schmidt-Universität Hamburg in der Gruppe Arbeitsschutz an mich herangetragen. Da ich mich sowohl für den Arbeitsschutz, als auch für chemische und verfahrenstechnische Vorgänge interessiere, nahm ich mich der Thematik gerne an.

Zu Beginn der Arbeit bestand ein Lieferproblem des Ozonmessgeräts, bei dem der Lieferzeitpunkt mehrfach verschoben wurde. Nach den ersten Messungen kam es dann zu einigen Problemen mit den erhaltenen Messwerten. In Folge dessen wurde nach einer Möglichkeit gesucht, das Gerät zu kalibrieren. Dies wurde freundlicherweise von dem Institut für Hygiene und Umwelt der Behörde für Gesundheit und Verbraucherschutz Hamburg übernommen. Bei dieser Gelegenheit wurden auch weitere Informationen zu der Messtechnik gegeben.

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei dem Kanzler der Helmut-Schmidt-Universität Hamburg Herrn Puckhaber für die Bereitstellung der finanziellen Mittel zur Beschaffung des Messgeräts bedanken. Außerdem danke ich Frau Heise und Herrn Niemeyer für die Betreuung und das gegebene Feedback sowie für die Bereitstellung der Adsorbentien und der übrigen Instrumente für die Messaufbauten. Ein weiterer Dank geht an Frau Gömer und Herrn Kessel vom Hamburger Luftmessnetz für die Kalibrierung des Messgeräts und die Weitergabe von Praxiserfahrungen bei der Ozonmessung. Außerdem bedanke ich mich bei dem Leiter der Druckerei der HSU HH Herrn Hoffmann für die Unterstützung während der Ozonmessungen. Ein besonderer Dank geht noch an Herrn Richter für die intensive Betreuung und Begleitung der Arbeit vor Ort.

Mit freundlichen Grüßen

Marcel Six

Hamburg, den 29.08.2014

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit dem Thema der Ozonbelastung, welche durch Laserdrucker in einer Druckerei entsteht, wie diese sich auf die Arbeitssicherheit auswirkt und welche Möglichkeiten zur Reduzierung gefunden werden können. In der betrachteten Druckerei ist seit längerer Zeit eine erhöhte Ozonbelastung wahrnehmbar, diese wurde durch eine Messung des TÜV Nord bestätigt.

Das Ziel dieser Arbeit liegt in der Überprüfung der Ozonkonzentrationen über einen längeren Zeitraum und der Untersuchung diese Konzentrationen durch Einsatz von Adsorbentien zu reduzieren.

Dazu wurden verschiedene Messungen in einer Druckerei durchgeführt. Diese sind aufgeteilt in einen Teil zur Messung von Grundwerten. Darauf aufbauend soll im zweiten Teil der Messungen überprüft werden, ob der Ansatz der Adsorption die erhofften Ergebnisse aufweisen kann.

Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass in der Druckerei erhöhte Ozonkonzentrationen festgestellt werden können. Außerdem wird die Effektivität der verwendeten Adsorbentien sichtbar.

Abstract (English)

The topic of this work has to do with the issue of ozone pollution inside of a printing office working with laser printers. It also deals with the negative effects of ozone concerning the occupational health and safety and information about the possibilities to reduce the ozone concentrations and improve the occupational health and safety is given. The above average ozone values in the examined printing office have been noticeable for a longer period of time now and they were also recorded and confirmed during a measuring by TÜV Nord.

The purpose of this work is to check the ozone pollution over a defined period of time it is also trying to show that it is possible to reduce the ozone concentrations by employing different adsorbent materials.

This was done by conducting several different test series. These were split into two parts: part one was to establish the basis to compare to the second part, where the thesis for the adsorption was tested.

The test results show that there are indeed heightened ozone values inside the printing office. Yet, it also shows how effective the used adsorbent materials are.

Thema der Bachelorarbeit:

**Überprüfung und Reduzierung der Ozonbelastung zur Sicherstellung der
Arbeitssicherheit
am Beispiel der Druckerei der HSU**

Gliederung

1. Einleitung – Zielsetzung	5
2. Theorie	6-13
2.1 Laserdruckverfahren / Xerographie	6
2.2 Informationen zu Ozon	6-10
2.3 Bekannte Messverfahren	10-11
2.4 Adsorption	11-13
3. Materialien und Methoden	14-21
3.1 Ozonmessgerät Modell 49i	14-16
3.2 Vorgehensweise	16-17
3.3 Versuchsaufbauten	18-21
4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	22-36
4.1 Darstellung und Auswertung	22-36
5. Schlussfolgerung	37
6. Literaturverzeichnis	38-39
7. Abbildungsverzeichnis	39
8. Tabellenverzeichnis	40

Anlagenverzeichnis

Anlage A	TÜV Bericht vom 07.03.2013
Anlage B	Kalibrierungsbericht vom 06.08.2014
Anlage C	Dankeschreiben Amtshilfe

Die folgenden Messdaten sind auf der beiliegenden CD abgelegt:

Anlage D	Messprotokoll Baselinemessung 1
Anlage E	Messprotokoll Baselinemessung 2
Anlage F	Messprotokoll Baselinemessung 3
Anlage G	Messprotokoll Baselinemessung 4
Anlage H	Messprotokoll Minimalwertmessung
Anlage I	Messprotokoll Maximalwertmessung
Anlage J	Messprotokoll Frischluftmessung
Anlage K	Messprotokoll Adsorbens HSU-OSX-1
Anlage L	Messprotokoll Adsorbens HSU-OSX-2
Anlage M	Messprotokoll Adsorbens HSU-OSX-3
Anlage N	Messprotokoll Adsorbens HSU-OAX-1
Anlage O	Messprotokoll Adsorbens HSU-OAX-2
Anlage P	Messprotokoll Adsorbens HSU-OAX-3

1. Einleitung - Zielsetzung

Diese Arbeit befasst sich mit der Ozonbelastung in einer Druckerei mit Laserdruckern und den Möglichkeiten das Ozon durch Adsorptionsverfahren abzubauen. Die Grundlage hierfür bildet ein TÜV-Bericht (siehe Anlage A) über eine Ozon- und Feinstaubmessung vom 07.03.2013, bei dem eine grenzwertig hohe Mittelwertsbelastung, sowie mehrere Überschreitungen des MAK-Grenzwertes (maximale Arbeitsplatz-Konzentration) nachgewiesen wurden. Des Weiteren ist die Ozonbelastung in den Räumlichkeiten durch den charakteristischen, stechenden Geruch wahrnehmbar.

Die hier betrachtete Druckerei (Abbildung 1) ist an das Medienzentrum der Helmut-Schmidt-Universität, Universität der Bundeswehr Hamburg angegliedert und befindet sich im Raum R08, im Erdgeschoss des Gebäudes H5. Sie verfügt über vier Laserdrucker mit den Modellbezeichnungen: Konica Minolta Bizhub Pro 6500, Océ CS 665, sowie 2 Geräte des



Abbildung 1: Blick in die Druckerei der HSU HH

Typs Ricoh Pro 907 EX. Diese sind in der Lage Druck- und Kopieraufträge von DIN A8 bis DIN A3 zu bewältigen. Jährlich werden hier über 3500 Druck- und Kopieraufträge abgearbeitet, dabei handelt es sich beispielsweise um Visitenkarten, Skripte, Klausuren, Flyer, Broschüren, Jahrbücher und ähnliches. Zusätzlich sind auch noch Farbplotter, Schneide-, Heft-, Binde- und Pfalzmaschinen vorhanden.

Die Zielsetzung dieser Arbeit ist es, die Ozonbelastung in der Druckerei zu überprüfen und die Gesundheitsrisiken durch Senkung der Ozonkonzentrationen unter Einsatz von zwei verschiedenen Adsorbentien zu reduzieren. Dies soll ohne Beeinträchtigung der Arbeitsabläufe oder der Parameter Raumtemperatur (T), Luftfeuchtigkeit und Luftdruck (p) geschehen.

Zur Erreichung dieser Zielsetzung wurden unterschiedliche Messungen durchgeführt und miteinander verglichen. Die Adsorbentien wurden in verschiedenen Partikelgrößen und Formen in die Versuche miteinbezogen und auf Funktionsfähigkeit überprüft.

2. Theorie

2.1 Laserdruckverfahren / Xerographie

Das Prinzip für den Laserdruck basiert auf der Elektrofotografie, genauer auf der Xerografie, welche im Jahr 1937 von Chester F. Carlson zum Patent angemeldet wurde (1). Damals verwendete man eine Selenplatte. Bei den heutigen Laserdruckern wird eine Fotoleitertrommel, auch Bildtrommel genannt, mit einer lichtempfindlichen Beschichtung, die im Dunkeln isoliert und bei Lichteinfall leitet. Das Beschichtungsmaterial bestand anfangs aus amorphem Selen (Se), heute verwendet man zum Beispiel amorphes Silizium (Si) oder Arsen(III)selenid (As_2Se_3). Diese Bildtrommel wird anschließend durch einen Coronadraht mit hohen elektrischen Spannungen (bis zu 7.000 Volt) aufgeladen (2). Anschließend wird die Bildtrommel gezielt durch einen Laser bestrahlt, sodass einige Stellen entladen werden. Es existieren zwei unterschiedliche Schreibverfahren. Bei dem ersten Verfahren bleibt der Toner an den entladenen Stellen haften (Discharged Area Development). Bei dem zweiten Verfahren haftet der Toner an den noch geladenen Stellen (Charged Area Development). Hiernach wird die Magnetwalze mit anhaftendem Toner an die Bildtrommel herangeführt, um den Toner zu übertragen. Damit der Toner auf das Papier aufgebracht werden kann, muss dieses ebenfalls aufgeladen werden, dies geschieht durch den Transfer Roller oder einen weiteren Coronadraht (3 S. 839-840). Wichtig ist, dass das Papier stärker geladen ist als die Fotoleitertrommel, damit der Toner auf das Papier übergeht. Die Tonerpartikel werden dann durch Druck- und Hitzeeinwirkung auf dem Papier fixiert. Im letzten Arbeitsgang wird das Papier zur leichteren Handhabung entladen.

2.2 Ozon

Bei dem unter Kapitel 2.1 beschriebenen Prozess entsteht Ozon bei der Aufladung der Bildtrommelbeschichtung. Durch die Coronaentladung wird die Luft um den Draht herum ionisiert (3 S. 841). O_2 Moleküle spalten sich in Radikale auf. Diese reagieren mit anderen O_2 Molekülen zu Ozon. Das beim Druckvorgang entstehende Ozon ist seit längerer Zeit in dem Raum wahrzunehmen. Diese Belastung wurde unter anderem durch die bereits erwähnte Messung des TÜV Nord festgestellt (siehe Anlage A).

Bei Ozon handelt es sich um ein Molekül, welches aus drei Sauerstoffatomen besteht (Abbildung 2), demnach ist die Summenformel O_3 . Bei Zimmertemperatur liegt Ozon im gasförmigen Zustand vor, der Siedepunkt liegt bei $-111,9^\circ\text{C}$ (161,3 K) und der Schmelzpunkt bei $-192,5^\circ\text{C}$ (80,65 K) (4). Ozon kommt an der Erdoberfläche sowie in der Atmosphäre vor.

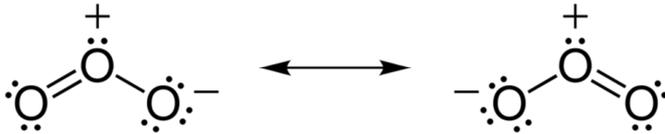


Abbildung 2: Mesomerische Darstellung von O₃ (5).

Das O₃ Molekül ist chemisch instabil, die Halbwertszeit bei Raumtemperatur liegt zwischen 20 und 100 Stunden. Die kurze Halbwertszeit ist auf die stark oxidierende Eigenschaft von O₃ zurückzuführen. Deshalb ist Ozon als starkes Brandfördermittel bekannt, stärker als O₂ (Sauerstoffmolekül) und gilt in reiner Form als hochexplosiv. Auch verdünntes O₃ ist bei Kontakt mit Metalloxiden, Licht oder Wärme noch explosionsfähig. Die untere Explosionsgrenze liegt bei 9,5 Vol% (6).

Beim Einatmen führt es zur Reizung der Schleimhäute und Atemwege und macht sich durch einen stechenden Geruch bemerkbar, der jedoch nach einiger Zeit abnimmt. Es gilt als chronisch gesundheitsgefährdend.

Ozon kann zur Schädigung der Schleimhäute der Augen, sowie des Atemtraktes, zu Lungenschädigungen, Störung des Allgemeinbefindens und der körperlichen Leistungsfähigkeit, als auch in hohen Konzentrationen zu Lungenödemen führen (3 S. 838) (4).

Zum Schutz der Mitarbeiter im Umgang mit gesundheitsschädlichen Stoffen gibt es bestimmte Grenzwerte, welche es einzuhalten gilt. In Deutschland ist dies seit 2005 der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW). Der zuvor geltende Wert für die „Maximale Arbeitsplatz Konzentration“ (MAK-Wert) ist nur noch zu verwenden, sofern noch kein Arbeitsplatzgrenzwert für den betreffenden Stoff festgelegt wurde. Für Ozon wurde der AGW bisher noch nicht festgelegt, deshalb beruft man sich momentan noch auf den alten MAK-Wert von 0,2 mg/m³, sowie auf internationale Vergleichswerte welche bei 0,12 mg/m³ liegen (7).

Ozon wird in einer Vielzahl von Arbeitsabläufen industriell genutzt. Es wird bei der Herstellung von Duft- und Aromastoffen, Antibiotika, Hormonen und Vitaminen verwendet. Ebenso dient Ozon als Bleichmittel für Öle, Fette, Wachs, Synthesefasern, Papier, Zellstoff, Textilien und der Gleichen. Durch die hohe Reaktivität lässt sich mit O₃ auch die Desodorierung (Beseitigung) unangenehmer / übler Gerüche durchführen, als auch die Entkeimung von Schwimmbadwasser (4).

Die wichtigste Verwendung ist jedoch die Aufbereitung von Trinkwasser. Das beigemengte Ozon sorgt im Wasser dafür, dass die Zellwände der ebenfalls im Wasser befindlichen Bakterien durch das aggressive Reaktionsverhalten des Ozons zerstört werden. Weiterhin ist Ozon in der Lage Algen und deren Stoffwechselprodukte im Wasser zu oxidieren, als auch Schwefelwasserstoff (H₂S) in Sulfat (SO₄) und Wasser (H₂O) umzusetzen. Mithilfe der Ozonierung ist es möglich, organische Substanzen, wie Phenole, Tenside, Pestizide und polyaromatische Kohlenwasserstoffe auszufällen oder zu nicht toxischen

Reaktionsprodukten umzusetzen. Ebenso können anorganische Stoffe, im Trinkwasser hauptsächlich Metallionen, durch Ozoninsatz auf Konzentrationen von unter 1 mg/L ausgefällt werden. Heutige Ozonanlagen zur Wasseraufbereitung erreichen Konzentrationen um 150 g/m³ (Gramm Ozon pro Kubikmeter Sauerstoff), sofern sie mit reinem O₂-Sauerstoff gespeist werden. Mit diesen Konzentrationen lässt sich ein Stundendurchsatz von 4000 l Oberflächenwasser erreichen (8).

Die Bildung von Ozon kann auf drei natürliche Arten geschehen:

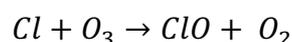
In der Stratosphäre treffen energiereiche Lichtwellen auf O₂ Moleküle und spalten diese in zwei Sauerstoffradikale auf. Diese reagieren mit anderen O₂ Molekülen und bilden O₃. Die Spaltung der Sauerstoffmoleküle erfolgt durch UV-Strahlung mit Wellenlängen <242 nm und wird als Photodissoziation bezeichnet.

In der Troposphäre findet eine chemische Reaktion von Stickoxiden (NO_x) mit O₂, zu NO und O₃ unter UV-Strahlung statt.

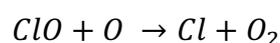
Als drittes gibt es die Möglichkeit, dass Ozon während eines Gewitters entsteht. Hierbei kommt es durch die Blitzentladung mit dem dazugehörigen Stromfluss zwischen Wolke und Erdoberfläche zur Bildung von Ozon, Salpetersäure und weiteren Stoffen.

Ozon und molekularer Sauerstoff stehen in der Stratosphäre in einem natürlichen Gleichgewicht (9 S. 24), nach der Ozonbildung kann das O₃ durch UV-Strahlung mit Wellenlängen zwischen 280 nm und 320 nm in einer exothermen Reaktion wieder aufgespalten werden, sodass wieder O₂ + O vorliegen. Anschließend kann sich das freigewordene Sauerstoffradikal mit einem anderen O-Radikal zu O₂ verbinden oder wiederum mit einem Sauerstoffmolekül zu O₃ reagieren. Aufgrund der Tatsache, dass Luft neben den Sauerstoff- und Stickstoffanteilen noch weitere Spurengase enthält, kommt es zum sogenannten katalytischen Ozonabbau. Von einem katalytischen Prozess spricht man, wenn ein Stoff einen Reaktionsprozess aktiv beschleunigt, am Ende jedoch wieder im ursprünglichen Zustand vorliegt. Durch das Einwirken von Spurenstoffen wie Chlor (Cl), Brom (Br), Stickoxiden (NO), sowie Wasserstoff (H) wird das Gleichgewicht zwischen O₂ und O₃ zugunsten von O₂ verschoben (10).

Hier ein beispielhafter Reaktionsablauf mit Chlor:

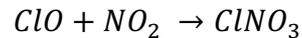


Das Elementare Chlor gehört, genau wie Brom, zu den Halogenen, dies sind die Elemente der 7. Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente. Halogene sind sehr reaktionsfreudig, weil sie zum angestrebten Zustand der Edelgaskonfiguration nur noch ein weiteres Elektron benötigen. Daraus folgt, dass das Ozon sich aufspaltet und sich Chlormonoxid und O₂ bilden.



Trifft das Chlormonoxid auf ein weiteres, freies Sauerstoffradikal, so reagiert es mit diesem zu atomarem Chlor und molekularem Sauerstoff. Somit ist das Chlor wieder in seinem Ursprungszustand und kann die Reaktionskette erneut auslösen. Chlor kann auf diese Weise circa 1000 Ozonmoleküle nacheinander zerstören, sofern es nicht durch andere Stoffe in

dem oben stehenden Reaktionsablauf gestört wird, zum Beispiel durch Stickstoffdioxid (NO_2).



Bei dieser Reaktion entsteht Chlornitrat. Hierbei handelt es sich um einen sehr reaktionsträgen Stoff, welcher nicht in der Lage ist O_3 aufzuspalten. Stratosphärisches ClNO_3 wird entweder durch UV-Einstrahlung wieder in NO_2 und ClO gespalten oder durch Luftbewegungen in niedriger liegende Luftschichten (Troposphäre) ausgeschleust und von dort aus abgerechnet oder abgeschnitten.

Das Ozongleichgewicht in der Stratosphäre ist abhängig von der Strahlungsdichte mit Wellenlängen unter 242 nm, wodurch mehr O_3 entstehen würde und der Menge an Spurengasen, welche aus der Troposphäre in die Stratosphäre eingetragen werden und das Ozonniveau senken.

In Bodennähe wird Ozon vor allem mit dem sogenannten Sommersmog in Verbindung gebracht. In diesem Fall ist Stickstoffdioxid (NO_2) der Auslöser für die Ozonbildung. NO_2 wird durch ultraviolette Strahlung mit Wellenlängen kleiner als 420 nm in NO und O gespalten. Die Reaktionsprodukte Stickstoffmonoxid (NO) und elementarer Sauerstoff (O) sind freie radikale und daher sehr reaktiv. Das Sauerstoffatom verbindet sich mit einem Sauerstoffmolekül (O_2) zu Ozon (O_3), während das Stickstoffmonoxidmolekül sich mit anderen umliegenden Stoffen verbindet oder aber Ozon aufspaltet und sich wieder zu Stickstoffdioxid wandelt.



Dieses Gleichgewicht wird vor allem an heißen Sommertagen mit intensiver Sonneneinstrahlung, sowie durch den Verkehrsbetrieb in Großstädten zu einer höheren Ozonbelastung verschoben. Im Straßenverkehr sind Fahrzeuge ohne Katalysator besonders belastend, da sie eine erheblich höhere Menge an Schadstoffen ausstoßen als Fahrzeuge mit Katalysator.

Die Folgen des Photosmogs wirken sich, neben den Gesundheitsrisiken für den Menschen, auch auf Pflanzen und Tiere aus. In Flora und Fauna führt die Ozonbelastung zur Schädigung der Blattpigmente und langfristig unter Umständen zu geringeren Ernteerträgen. Aus diesem Grund werden deutschlandweit Messdaten erhoben, um die Konzentrationen zu beobachten und die Bevölkerung zu informieren. Über die Website des Umweltbundesamtes lassen sich die aktuellen Daten für jedes Bundesland abrufen. In Hamburg ist das Hamburger Luftmessnetz für die Datenerhebung zuständig.

Die Grenzwerte für Ozon in der Umgebungsluft liegen bei $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Mikrogramm pro Kubikmeter), dies ist die Informationsschwelle, sowie bei $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für die Alarmschwelle. Aktuell ist in Deutschland ein Zielwert bei $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als höchster 8-Stunden-Mittelwert

eines Tages definiert, dieser wird über 3 Jahre gemittelt und darf an maximal 25 Tagen pro Kalenderjahr überschritten werden.

2.3 Ozon-Messverfahren

Das erste Verfahren zum Nachweis von Ozon wurde von seinem Entdecker Christian Friedrich Schönbein erfunden. Er fand heraus, dass sich Ozon mithilfe einer Indigolösung nachweisen ließ (11) (9).

Diese als Indigolösung bezeichnete Flüssigkeit besteht aus verdünntem Indigocarmin, Summenformel $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$, welches bei Zusammenführung mit Ozon zu Isatin und Isatosäureanhydrid reagiert. Daraufhin ist ein Farbumschlag von blau in einen farblosen Zustand zu beobachten. Dieses Messverfahren findet heutzutage immer noch Anwendung. Zum einen in flüssiger Form, als auch in kristalliner Form als Schnellteströhrchen.

Ein anderes Verfahren dieser Art ist die Kaliumiodid-Methode. Die oxidierende Eigenschaft von Ozon sorgt dafür, dass das, sich in Lösung befindliche, Kaliumiodid zu Iod oxidiert wird, nebenbei entstehen noch Kalium-Ionen, Hydroxid-Ionen und Sauerstoff. Auch hier ist ein Farbwechsel zu beobachten, dieses Mal wandelt sich die Lösung in einen Brauntönen. Mit diesem Verfahren wurde lange Zeit gearbeitet, bis man die Querempfindlichkeit auf NO_2 und andere Oxidationsmittel erkannte, welche ebenfalls mit den Iodid-Ionen reagieren und somit zu hohe Messwerte liefern. Vor allem die Querempfindlichkeit durch Stickstoffdioxid ist hervorzuheben, weil NO_2 in einem Gleichgewicht zu O_3 steht, und somit immer als vorhanden anzusehen ist, sobald Ozon auftritt. Dieses Problem lässt sich beheben, indem man die Kaliumiodid-Lösung auf einen bestimmten pH-Wert puffert, jedoch erhöht dies den Aufwand des Messverfahrens ungemein (12).

Das Messverfahren der Chemilumineszenz durch Ozon basiert auf der Emission von Lichtwellen, welche in Folge einer Reaktion von Stoffen wie Eosin oder Rhodamin B mit Ozon entstehen. Das Licht wird emittiert, weil einige Elektronen nach dem Reaktionsvorgang in einen energetisch höheren Zustand versetzt wurden, diesen Zustand bezeichnet man auch als angeregt. Da die Elektronen aber immer danach streben, sich in dem energetisch günstigsten Zustand zu befinden, wird die überschüssige Energie beim Übergang aus dem angeregten Zustand in den energetisch günstigen Zustand in Form von Licht abgestrahlt, welches sich entsprechende Messtechnik messen oder auch optisch weiter verstärken lässt. Durch die Intensität des Lichts lässt sich die O_3 -Konzentration der Probe feststellen (12).

Das aktuell am häufigsten verwendete Verfahren zur Ozonmessung ist das der UV-Photometrie. Diese Technik nutzt die Eigenschaft, dass Ozon Infrarote Strahlung bei einer Wellenlänge von 254 nm absorbiert. Zur Messung wird die Probe mit Ozon in eine Messküvette geleitet, die anschließend von einer UV-Lichtquelle durchstrahlt wird. Die UV-Lampe sendet Lichtwellen mit $\lambda = 254$ nm aus. Am anderen Ende der Küvette befindet sich ein Detektor, der die Abschwächung der Lichtintensität aufzeichnet. Der Nachlass der

Intensität wird mit einem Referenzwert von sogenannter „Nullluft“ verglichen. Über das Lambert-Beer'sche Gesetz lässt sich nachfolgend die O₃-Konzentration berechnen:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-KLC}$$

Mit I = UV-Lichtintensität der Ozonprobe, I_0 = UV-Lichtintensität des Referenzgases, C = O₃-Konzentration in ppm (parts per million = Teilchen pro Million), L = Länge der Küvette und K als molekularer Absorptionskoeffizient von 308 cm⁻¹ (bei 0 °C und $p = 1$ bar) (13).

2.4. Adsorption

Adsorption bezeichnet die Anlagerung von Fluiden, also Flüssigkeiten oder Gasen, an der Oberfläche eines Feststoffes. Die an dem Adsorptionsvorgang beteiligten Akteure werden Adsorbens, Adsorptiv und Adsorbat genannt (Abbildung 3) (14) (15) (16).

Beim Adsorbens handelt es sich um den Festkörper, an dessen Oberfläche die Anlagerung der zu adsorbierenden Substanz stattfindet. In der Mehrzahl spricht man von Adsorbentien oder Adsorbentia.

Das Adsorptiv ist der zu adsorbierende Stoff vor dem Prozess.

Nach der Adsorption wird das Adsorptiv als Adsorbat bezeichnet.

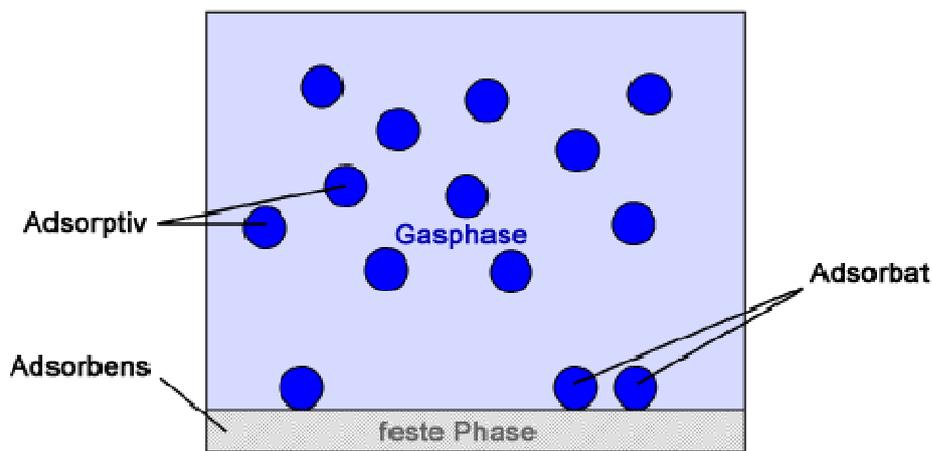


Abbildung 3: Darstellung und Benennung der beteiligten Operatoren bei der Adsorption (17).

Die Umkehrung, beziehungsweise das Gegenteil der Adsorption ist die Desorption. Hier wird das Adsorbat wieder freigesetzt und nach Vollendung Desorbat genannt.

Adsorption ist von Absorption zu unterscheiden. Bei der Absorption handelt es sich um die Diffusion von Stoffen in das Innere eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit. Somit lässt sich

festhalten, dass Adsorption an der Stoffoberfläche und Absorption im Stoffinneren stattfindet.

Die Adsorption lässt sich in zwei Unterarten splitten, zum einen gibt es den Bereich der Physisorption und zum anderen den der Chemisorption.

Bei der Physisorption bleiben die chemischen Strukturen von Adsorbat und Adsorbens unverändert, es finden lediglich einige Ladungsverschiebungen statt. Das Adsorbens bindet das Adsorbat durch Van-der-Waal'sche Kräfte. Van-der-Waals-Kräfte beschreiben die Anziehung einzelner Atome durch asymmetrische Ladungsverteilungen in den Elektronenwolken, wodurch temporäre Dipole erzeugt werden. Bei Annäherung von zwei Atomen mit asymmetrischer Ladungsverteilung wird die negativ polarisierte Seite des einen Atoms von der positiv polarisierten Seite des anderen Atoms angezogen. Van-der-Waals-Bindungen sind deutlich schwächer als kovalente Bindungen und haben eine Bindungsenergie von etwa 0,5 bis 5 kJ/mol, die entstehende Wärme ist zu vergleichen mit der Kondensationsenthalpie von Wasser (16 S. 4).

Die Chemisorption arbeitet mit Bindungsenergien von über 100 kJ/mol. Nach Überwinden der Aktivierungsenergie verläuft der Vorgang exotherm, die dabei abgestrahlte Wärmeenergie ist vergleichbar mit der Reaktionswärme bei chemischen Reaktionen. Die entstehenden Bindungen entsprechen einer Vorstufe der kovalenten Bindung und können chemische Bindungen im adsorbierten Molekül aufbrechen und somit zum Zerfall des Adsorbats führen. Durch die Ausbildung dieser Bindungen ist nur eine einschichtige Anlagerung auf der Oberfläche möglich, auch monomolekulare Schicht genannt, wodurch das Adsorptionspotential begrenzt wird. Durch die Anlagerung der Adsorbate an der Oberfläche ist der Bewegungsraum auf eine bestimmte Fläche begrenzt und es kann häufiger zu chemischen Reaktionen zwischen Adsorbaten kommen. Diese erhöhten Reaktionsraten bilden die Grundlage für die heterogene Katalyse (14) (16) (17).

Beide Arten der Adsorption sind meistens reversibel und lassen sich durch bestimmte Bedingungen, in Form einer Desorption wieder aufheben (14).

Nach gewisser Zeit stellt sich ein Adsorptionsgleichgewicht ein. Als Maß hierfür wird meistens der Bedeckungsgrad θ genannt. Der Bedeckungsgrad ist als normierte Größe definiert und wird als Quotient aus den bereits durch Adsorption belegten Oberflächenplätzen im Verhältnis zur Summe der Gesamtzahl an vorhandenen Oberflächenplätzen gebildet (17).

$$\theta = \frac{\text{Anzahl der besetzten Adsorptionsplätze}}{\text{Gesamtanzahl der vorhanden Adsorptionsplätze}}$$

Bei $\theta = 0$ sind noch alle Plätze frei, ist bereits eine monomolekulare Bedeckung erreicht, so ist $\theta = 1$, es sind also alle Plätze belegt. Andernfalls beschreibt $1 - \theta$ die Anzahl der noch

unbelegten, aktiven Oberflächenplätze. Man kann den Bedeckungsgrad auch in Prozent angeben.

Das Adsorptionsgleichgewicht lässt sich am besten beschreiben, indem eine der Zustandsgrößen p (Druck), V (Adsorbiertes Gasvolumen) oder T (Temperatur) konstant gehalten wird. Somit erhält man entweder eine Isobare, Isochore oder Isotherme Darstellung des Adsorptionsverlaufs.

Die Adsorptionsisothermen haben hier die größte Bedeutung, denn durch sie lassen sich Gleichungen zur Kinetik von heterogen katalysierten Reaktionen ermitteln. Die Isothermen für die Reinstoffadsorption wurden durch Brunauer, Emmet und Teller in fünf unterschiedliche Typen unterteilt (BET-Klassifikation). Die Formen der Isothermen sind abhängig davon, ob das Adsorptiv beim Zusammentreffen mit dem Adsorbens eher dazu neigt eine monomolekulare Schicht zu bilden oder ob es eher zur Porenkondensation tendiert (16).

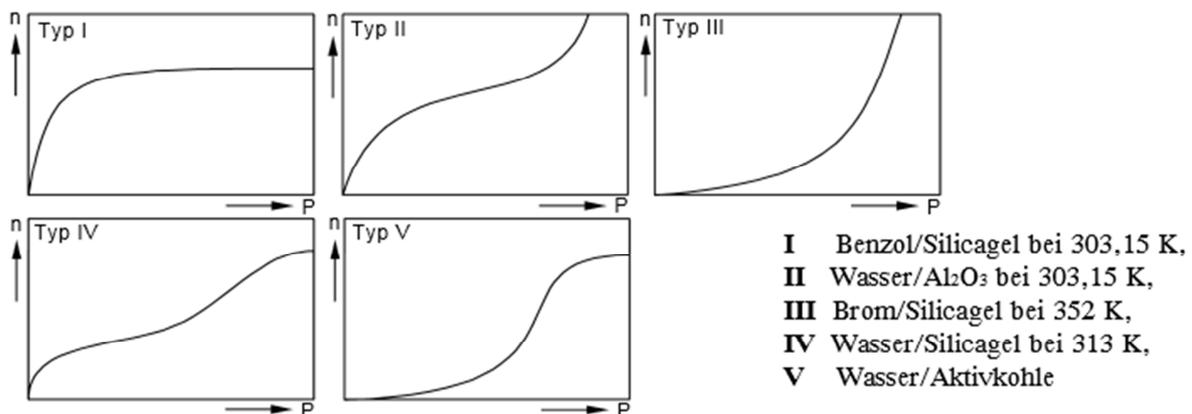


Abbildung 4: Darstellung der Adsorptionsisothermen (16)

Die Typ I Isotherme ist auch als Langmuir-Isotherme bekannt. Durch sie wird der Verlauf der Ausbildung einer monomolekularen Schicht dargestellt. Gut sichtbar ist, wie die Anzahl an gebundenen Adsorbptiven zunächst schnell steigt und dann mit steigendem Bedeckungsgrad verflacht. Die Isotherme des Typs II zeigt die Ausbildung einer mehrschichtigen Adsorbatphase, in Abbildung 4 handelt es sich hier um die Adsorption von Wasser an Al_2O_3 . Typ III Isothermen sind bei hydrophoben Adsorbentien mit hydrophilen Adsorbptiven zu beobachten, die Anlagerung verläuft zunächst langsam, beschleunigt aber nach Aufbau einer Adsorbatphase. Bei Kapillarkondensationen in Mesoporen (Porendurchmesser zwischen 2 nm und 50 nm) sind die Isothermen der Typen IV und V zu beobachten (16).

Bei der Rechnung mit Isothermen gilt (14):

$$\theta = f(p)_{T = \text{konstant}}$$

Der Bedeckungsgrad θ lässt sich also über eine Funktion des Druckes (p) bei konstanter Temperatur (T) berechnen. Für unterschiedliche Typen der Isothermen treffen jeweils eigene Ansätze zur Berechnung zu.

3. Materialien und Methoden

In diesem Kapitel werden das verwendete Ozonmessgerät, die Vorgehensweise und die Messaufbauten beschrieben.

3.1. Ozonmessgerät Modell 49i

Das in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Messgerät wird von der Firma Thermo Electron Corporation (Waltham, Massachusetts, USA) hergestellt und wird als Modell 49i vermarktet.

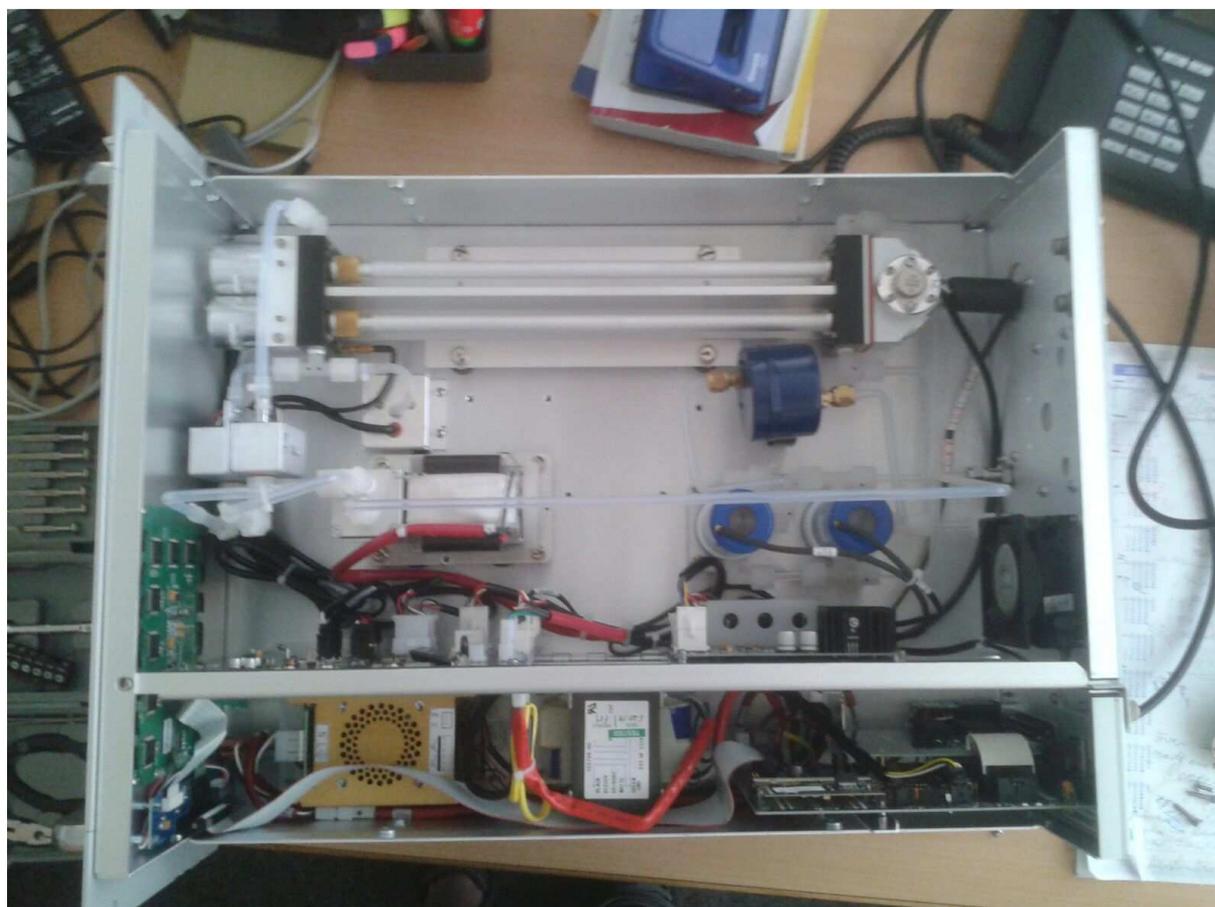


Abbildung 5 Draufsicht auf das geöffnete 49i. Oben: die 2 Küvetten mit der UV-Lampe rechts und den Detektoren links. Rechts darunter: der Scrubber, links Drucksensor und Durchflusssensoren. Oberhalb der Trennwand: Lüfter und Magnetventile rechts, Pumpe links.

Das Gerät verwendet das UV-Photometrische Messverfahren, es besitzt zwei Messküvetten (Abbildung 5 und Abbildung 6), in denen abwechselnd das Probegas und die Referenzluft zur Bestimmung der O_3 -Konzentration gegeneinander gemessen werden. Dafür wird der Luftstrom nach Eingang in das Gerät geteilt, wobei einer der Gasströme durch einen Ozonwäscher, auch Scrubber genannt, geführt wird, um der Luft das Ozon zu entziehen. Diese ozonfreie Luft ist dann die Referenzluft, beziehungsweise das Referenzgas. Der andere Gasstrom wird unbeeinflusst zum Probenahme-Magnetventil geleitet und von dort aus in

eine der Messbänke geschleust. Durch die Magnetventile ist es möglich, den Referenz- und Probegasstrom nach jeweils 10 Sekunden zwischen den Zellen A und B auszutauschen. Enthält Zelle A Referenzgas, so ist in Zelle B Probegas und umgekehrt. Die beiden Küvetten werden von einer UV-Lampe mit einer bestimmten Lichtintensität I und einer Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ durchstrahlt, am anderen Ende befindet sich jeweils ein Detektor zur Messung der Schwächung der Lichtintensität. Daraus wird unter Berücksichtigung der weiteren Parameter, wie in Kapitel 2.3 beschrieben die O_3 -Konzentration errechnet. Die Messzellen haben eine Länge (L) von jeweils 38 cm. Die Bedingungen für den molekularen Absorptionskoeffizienten K sind eine Temperatur T von $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (273 K) und ein Druck p von 1 bar, beziehungsweise 1013 hPa. Diese beiden variablen Parameter Druck (p) und Temperatur (T) misst das Ozonmessgerät 49i in der Küvette in Echtzeit mit und bezieht diese über einen Ausgleichsfaktor in die Berechnung der Ozonkonzentration C mit ein.

Zur Sicherstellung der ordnungsgemäßen Arbeitsweise des Messgeräts wird der Gasdurchfluss in den beiden Zellen A und B als Flow A und Flow B gemessen und aufgezeichnet. Das Gerät ist so eingestellt, dass es eine Alarmmeldung anzeigt, wenn die Summe der Durchflussmengen 1 Liter pro Minute unterschreitet oder 3 Liter in der Minute überschreitet. Ebenso wird die Temperatur der UV-Lampe überwacht.

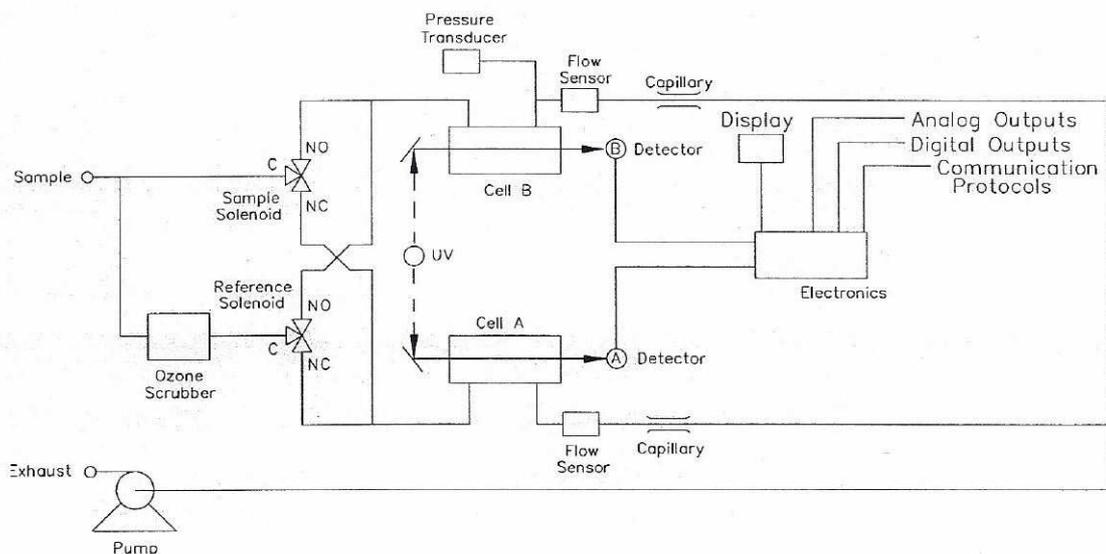


Abbildung 6: Schaltbild des Ozonmessgeräts 49i aus der Bedienungsanleitung (13 S. 1-3)

Die Ausgabe der Messwerte kann in parts per million (ppm), parts per billion (ppb) sowie in Milligramm pro Kubikmeter Luft (mg/m^3) oder Mikrogramm pro Kubikmeter Luft ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) gewählt werden. Wobei die Angaben in ppm und ppb sich auf Volumenteile beziehen und nicht auf Masseteilchen. In dieser Arbeit wird die Einheit in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ angegeben, um die Ergebnisse ohne Umrechnung vergleichbar mit den Messwerten des TÜV-Berichts zu halten.

Die Messgenauigkeit wird vom Vertreiber mit 1,0 ppb angegeben. Erfahrungswerte gehen von einer Ungenauigkeit bis zu $\pm 4 \%$ im Einsatz an der Außenluft und circa $\pm 8 \%$ in geschlossenen Räumlichkeiten aus (18). Das liegt an möglichen Querempfindlichkeiten, zu in

der Luft befindlichen Stoffen (z. B. Lösungsmittel, Reiniger, Bleichmittel etc.) die auftreten können und das Gerät, beziehungsweise die Messgröße beeinflussen.

Für das Gerät ist ein Nullpunktdrift von unter 1 ppb in 24 Stunden und unter 2 ppb innerhalb von einer Woche angegeben. Das bedeutet, dass der Nullpunkt sich mitunter leicht verändern kann und alle ein bis zwei Wochen nachjustiert werden muss.

Die Messbereiche des Geräts liegen zwischen 0 bis 200 ppm, beziehungsweise 0 bis 400 mg/m³. Ein sicherer Messbetrieb ist in einem Temperaturbereich zwischen 0 °C (273 K) und 45 °C (320 K) möglich (13 S. 1-4), die relative Luftfeuchtigkeit sollte unter 80 % liegen, andernfalls ist keine akkurate Messung mehr möglich (18)(Anlage B Kalibrierbericht).

Das Gerät verfügt über einen internen Datenspeicher, der alle Messwerte aufzeichnet. Die Messdaten können wahlweise über die serielle Schnittstelle oder per TCP/IP (Ethernet Schnittstelle) auf einen externen Rechner übertragen werden. In dieser Arbeit geschieht dies über TCP/IP mit der Software „iPort“ (Version 1.4.1.39) von Thermo Electron Corporation. Mit dem iPort Programm können die Messwerte nachträglich ab einem bestimmten Zeitpunkt oder einer bestimmten Anzahl von zurückliegenden Messwerten auf den Laptop geladen werden. Alternativ ist auch eine Echtzeitauslesung möglich. Mit der Programmoberfläche ist auch eine Fernsteuerung des Messgerätmenüs möglich. Außerdem zeigt es den eingestellten Nullwert und den O₃-Bereichskoeffizienten an.

Mögliche Einstellungen zur Messwernerfassung sind Mittelwert, Minimalwert, Maximalwert oder letzter Messwert in den vorgegebenen gespeicherten Messzeiten (Logzeiten). Die Logzyklen des Geräts reichen von 1 Minute über 5, 15, 30, bis 60 Minuten. In dieser Arbeit wurde eine Logzeit von 5 Minuten ausgewählt und der Mittelwert für diesen Zeitraum als Messwert erhoben.

Um die Verschmutzung der sensiblen Messtechnik zu minimieren ist an der Rückseite des Geräts ein EingangsfILTER vorgeschaltet. Dieser verwendet ein einfaches Rundfilterpapier, welches durch eine Sichtscheibe auf den aktuellen Zustand überprüft und gegebenenfalls ausgetauscht werden kann.

3.2 Vorgehensweise

Die Messungen sollen in zwei Phasen durchgeführt werden, wobei jede Phase einen Hauptschwerpunkt hat.

In der ersten Phase geht es darum, sich mit der Messtechnik vertraut zu machen sowie die Eigenarten des Messverfahrens kennenzulernen und sicherzustellen, dass die erhobenen Messwerte plausibel und rückführbar sind und das Gerät richtig bedient wird. Sie bildet das Fundament für das weitere Vorgehen. Hierfür sind vier Baselinemessungen vorgesehen, die über einen Zeitraum von 5 bis 8 Stunden laufen und Aufschluss über die durchschnittliche Ozongrundbelastung und eventuelle Phasen mit hohen O₃-Belastungen geben sollen. Zu

erwarten sind Wertigkeiten im Bereich der im TÜV Messbericht beschriebenen Ozonmengen zwischen $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, je nach Auftragsmenge mit Abweichungen nach oben und unten.

Zur zusätzlichen Absicherung werden ebenfalls einige Referenzmessungen, stichprobenartig mit einem Schnellteströhrchen durchgeführt, welche einen Anhaltspunkt für den aktuellen Konzentrationsbereich liefern sollen. Die verwendeten Röhrchen werden von der Firma Dräger (Lübeck, Deutschland) hergestellt (Seriennummer XN-0671). Anzumerken ist, dass die verwendeten Röhrchen überlagert sind, weil eine Neubestellung im zeitlichen Rahmen nicht realisierbar war. Insofern ist den abgelesenen Werten ggf. eine höhere Ungenauigkeit zuzuschreiben. Zum angegebenen Zweck der Überprüfung des verwendeten Messverfahrens sind die verwendeten Röhrchen ausreichend.

Außerdem ist eine Minimalwertmessung über die Zeitspanne zwischen Feierabend und Arbeitsbeginn am Folgetag geplant, welche einen Vergleichswert und ein Anhaltswert für das von den Laserdruckern erzeugte Ozon schaffen soll.

Weiter soll eine Frischluftmessung, über etwa 2 Stunden durchgeführt werden, um die Umgebungsparameter zu erfassen. Die erhaltenen Messwerte werden mit den Messwerten der Luftmessnetze Hamburg und Schleswig-Holstein verglichen.

Die letzte Messreihe in der ersten Phase ist die Maximalwertmessung, hierfür ist geplant, bei passender Auftragslage alle Laserdrucker gleichzeitig auf Volllast laufen zu lassen und einen möglichst hohen Messwert zu erhalten. Aufgrund der Trimesterferien werden diese Messungen vermutlich nur 1-2 Stunden lang sein. Sie soll ebenfalls viermal durchgeführt werden.

Die zweite Phase wird auf den Erkenntnissen der vorangegangenen Messungen aufbauen und durch den Einsatz von zwei unterschiedlichen Adsorbentien durchgeführt, um zu versuchen die Ozonwerte dadurch merklich zu verringern. Die verwendeten Adsorbentien werden im Folgenden als HSU-OSX und HSU-OAX benannt. Jede Substanz liegt in drei unterschiedlichen Ausführungen in Form und Größe vor, welche durch den Zusatz der Zahlen 1, 2 oder 3 im Anschluss an die vorangegangene Benennung gekennzeichnet werden, wie in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Übersicht der Verwendeten Adsorbentien

Bezeichnung	Partikelgröße	Partikelform
HSU-OSX-1	2 - 5 mm	Kugel
HSU-OSX-2	1,5 - 3 mm	Kugel
HSU-OSX-3	1 - 2 mm	Kugel
HSU-OAX-1	1 mm	Kugel
HSU-OAX-2	2 mm	Stäbchen
HSU-OAX-3	4 mm	Stäbchen

3.3 Versuchsaufbauten

Zur Durchführung der geplanten Versuche wird folgendes Gerät und Material verwendet:

- Ozonanalysator Modell 49i
- Dräger Schnellteströhrchen Seriennummer XN-0671 mit Handpumpe
- Externes Thermometer zur Messung der Umgebungstemperatur
- Adsorber ($d = 2,6 \text{ cm}$, $h = 10,3 \text{ cm}$)
- Adsorbentien HSU-OAX-1, -2, -3 und HSU-OSX-1, -2, -3
- Waage von Mettler Toledo (Greifensee, Schweiz), Modell AG204 (Messbereich: 0,1 mg bis 210g)
- Ethernetkabel
- Laptop

Der Ort der Versuchsdurchführung ist die Druckerei der Helmut-Schmidt-Universität Hamburg (HSU HH) im Gebäude H5, Raum 08 im Erdgeschoss. Die Raummaße liegen bei 10 Metern Breite, sowie 10 Metern in der Länge, daraus resultiert eine Fläche von 100 m^2 . Die Höhe des Raumes wurde mit 3,78 Metern gemessen, so erhält man ein Raumvolumen von 378 m^3 .

In dem Raum befinden sich vier Laserdrucker und einige Tintenstrahldrucker. Für die Messung der Ozonkonzentrationen sind die Tintenstrahldrucker nicht von Bedeutung. Die Laserdrucker in dem Raum haben die Modellbezeichnungen: Konica Minolta Bizhub Pro 6500, Océ CS 665, sowie 2 Geräte des Typs Ricoh Pro 907 EX. Die Drucker der Firmen Konica Minolta und Océ sind Farbdrucker, die beiden Maschinen der Firma Ricoh drucken nur schwarz-weiß. Gedruckt wird hauptsächlich in den Größen A4 und A3.

3.3.1 Aufbau Baseline-, Minimalwert- und Maximalwertmessungen

Für die Baselinemessungen werden das Ozonmessgerät Modell 49i, die Dräger Schnellteströhrchen (Seriennummer XN-0671) mit Handpumpe, ein externes Thermometer zur Messung der Umgebungstemperatur, ein Laptop und ein Ethernetkabel sowie eine elektrische Stromversorgung benötigt. Der Laptop wird über das Ethernetkabel an das 49i angeschlossen (Abbildung 7) und über das iPort Programm werden die Messwerte auf den Laptop importiert und angezeigt.



Abbildung 7: Foto des Messaufbaus. Zu sehen sind das 49i, der Laptop und das Thermometer (von links nach rechts)

Die Messungen finden im Raum (Gebäude H5 Raum 08) der Druckerei an der HSU HH statt.

Für die Maximal- und Minimalwertmessungen wird der gleiche Aufbau verwendet.

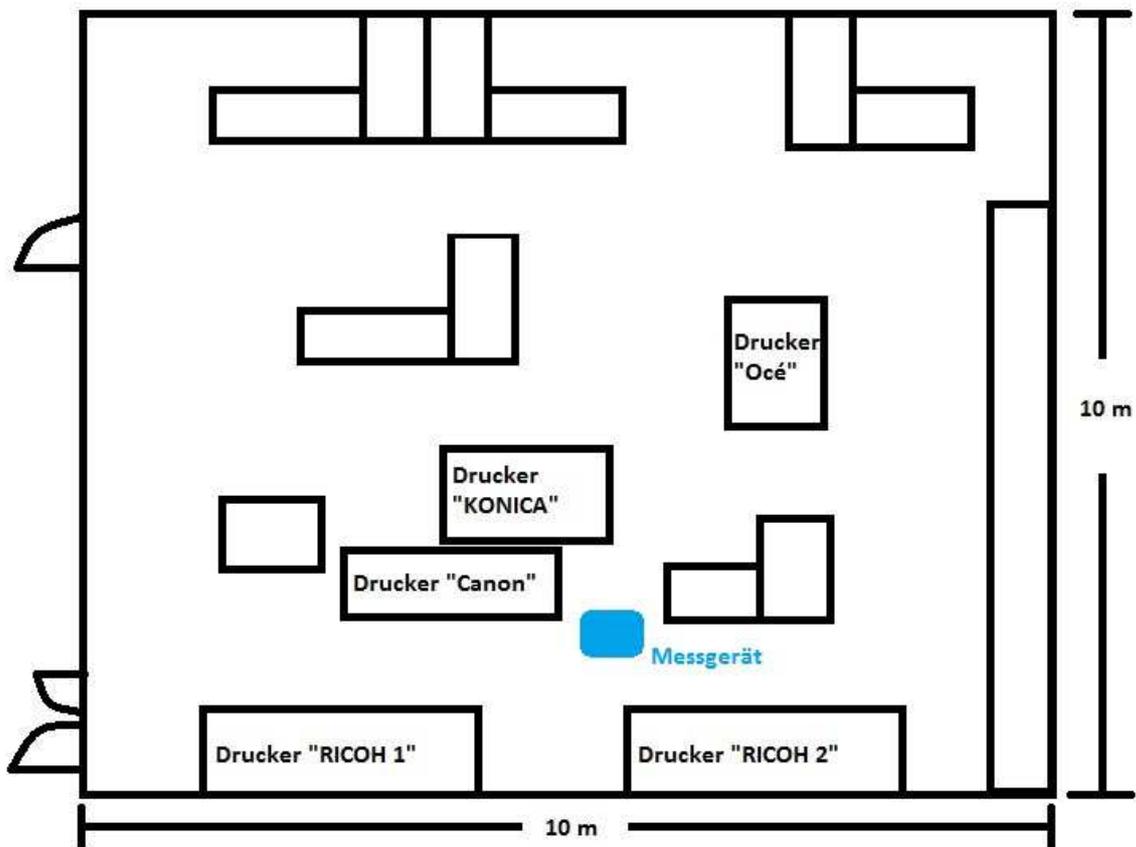


Abbildung 8: Ort des Messgeräts in der Druckerei

Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird der Messaufbau an der gleichen Stelle wie zu der Messung des TÜVs aufgestellt. Es ist außerdem zu vermuten, dass an diesem Ort die höchsten O_3 -Konzentrationen zu messen sind, weil der Abstand zu den vier Laserdruckern in diesem Bereich relativ gering ist, wie aus Abbildung 8 ersichtlich ist.

3.3.2 Aufbau Frischluftmessung

Die benötigten Gerätschaften zur Frischluftmessung sind das Ozonmessgerät Modell 49i, ein Dräger Schnellteströhrchen (Seriennummer XN-0671) mit Handpumpe, ein externes Thermometer zur Messung der Umgebungstemperatur, ein Laptop, ein Ethernetkabel und eine elektrische Stromversorgung, wie auf den Abbildungen 9 und 10 zu sehen. Das Ethernetkabel verbindet den Laptop zur Auslesung der Messwerte mit dem Ozonmessgerät, welche über die iPort Software angezeigt und abgespeichert werden.

Der Messort liegt vor dem Gebäude W10, etwa 100 Meter weit von der Rodigallee entfernt.



Abbildung 9: Ansicht des Messaufbaus zur Frischluftmessung von vorne. Zu erkennen sind das 49i und obenauf das Thermometer, sowie die Handpumpe des Dräger Messgeräts.



Abbildung 10: Ansicht des Messaufbaus von der Rückseite, zusätzlich zu erkennen sind der TCP/IP Anschluss, das Dräger Messröhrchen und der EingangsfILTER.

3.3.3 Aufbau mit vorgeschaltetem Adsorber

Für diese Versuchsreihe werden das Ozonmessgerät Modell 49i, der Adsorber mit einer Adsorbenschüttung, ein externes Thermometer zur Messung der Umgebungstemperatur, ein Laptop, ein Ethernetkabel und eine elektrische Stromversorgung benötigt (siehe Abbildung 11). Der Laptop wird über das Ethernetkabel mit dem Ozonmessgerät verbunden, die Daten werden mit der iPort Software ausgelesen und auf dem Laptop gespeichert.

Der Versuch wird in dem Raum der Druckerei an der HSU HH, am selben Ort wie zur Baselinemessung aufgebaut. Der Adsorber wird vor dem EingangsfILTER angeschlossen und soll das Ozon aus der Luft entfernen.

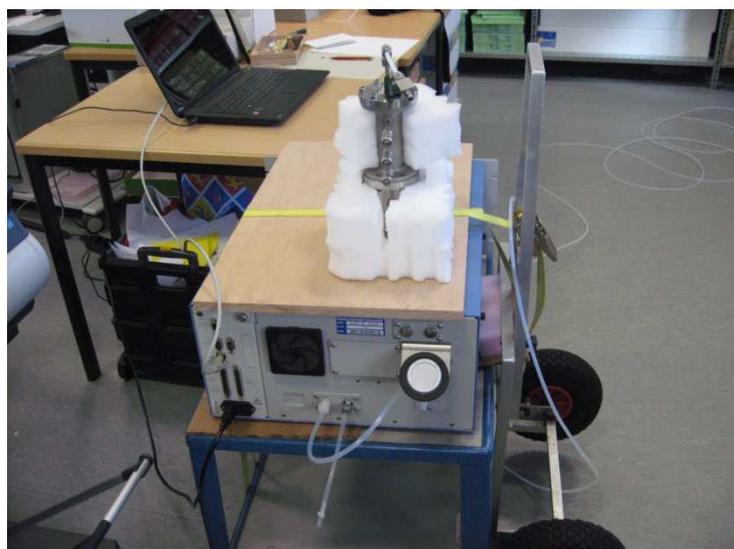


Abbildung 11: Aufbau mit Adsorber.

4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der auf Kapitel 3.2 und 3.3 aufbauenden durchgeführten Versuche dargestellt und diskutiert.

4.1 Darstellung und Auswertung

Die Versuche wurden allesamt in der vorlesungsfreien Zeit durchgeführt, deshalb sind die gemessenen Werte niedriger als im TÜV-Bericht. Zudem handelt es sich um ein neues Messgerät, wodurch es gelegentlich zu leichten Schwankungen der Messwerte kommen kann. Das hat mit dem Alterungsverhalten der Bauteile zu tun. Neue Geräte neigen eher dazu auf Störgrößen zu reagieren und kurzzeitig fehlerhafte Messwerte anzuzeigen.

Die Anzahl der gedruckten Seiten wurden in DIN A4 zusammengezählt, eine Seite DIN A3 zählt als zwei Seiten DIN A4.

4.1.1 Baselinemessungen

Die erste Baselinemessung fand am 30. Juli 2014 statt. Die verwendeten Geräte und der Aufbau wurden gemäß der Beschreibung in Kapitel 3.3.1 befolgt. Die Dauer der Messung betrug 5 Stunden und 20 Minuten, Beginn um 09:50 Uhr und Ende um 15:10 Uhr. Der erste Messwert wurde um 09:55 genommen. Während der Messung wurden 4860 Seiten DIN A4 gedruckt. Auf die Gesamtzeit gerechnet kommt man auf eine minütliche Druckleistung von 15,19 Seiten und 911,4 Seiten in der Stunde.

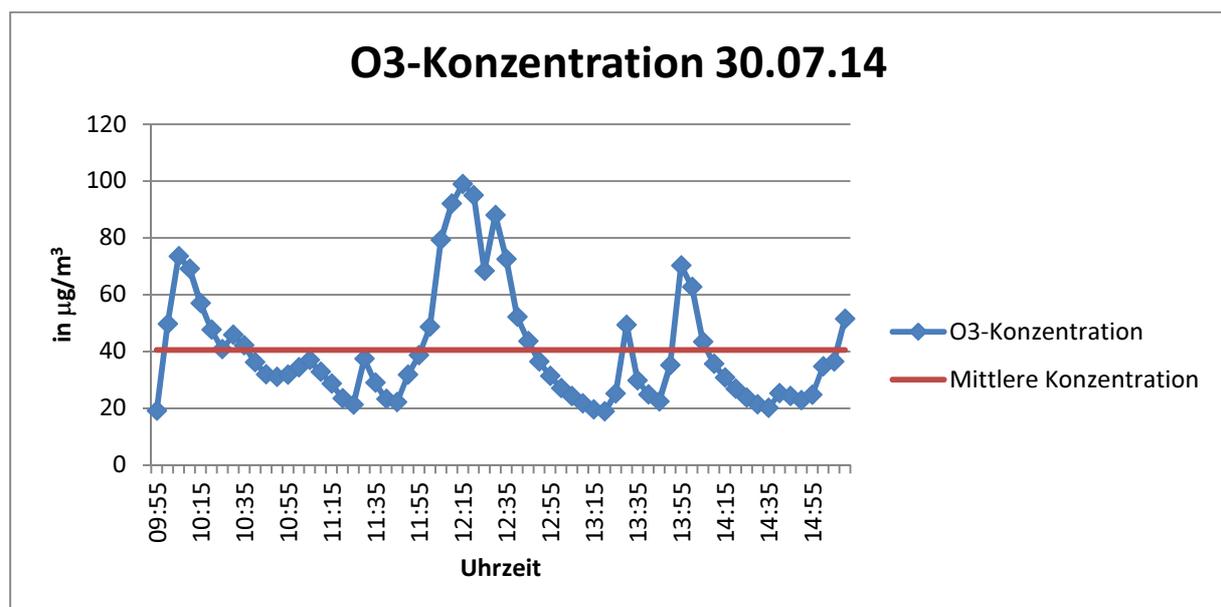


Abbildung 12: Baselinemessung 1 vom 30.07.14, 4860 Seiten gedruckt.

Wie in Abbildung 11 zu erkennen, sind drei Peaks herauszuheben. Der erste Peak ist um 10:05 Uhr mit $73,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen worden. Der nächste Peak liegt in der Mittagszeit und wurde um 12:15 Uhr gemessen, dies war der höchste Wert des Tages mit $98,95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tabelle 2). Das kurze Abfallen mit anschließendem Wiederanstieg zwischen 12:25 Uhr und 12:30 Uhr kann durch öffnen der Flügeltür oder Abschließen eines Druckauftrags und Start eines neuen Auftrags zusammenhängen. Der letzte deutlichere Peak wurde um 13:55 Uhr mit einem Messwert von $70,26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ registriert. Gegen Ende der Messung ist nochmal ein kleiner Anstieg zu erkennen. Der begonnene Druckauftrag endete kurz nach Abschluss der Messung, somit stieg der Wert nach 15:10 Uhr vermutlich nicht weiter an. Die durchschnittliche O_3 -Konzentration lag bei $40,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

In Folge der Messwertbetrachtung lässt sich feststellen, dass keine dauerhaft konstante Druckleistung zu erkennen ist. Die Anzahl der gedruckten Seiten ist um die Peaks deutlich höher anzunehmen und zu den Zeiträumen mit Konzentrationen unter $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wesentlich geringer.

Tabelle 2: Übersicht der Messwerte zu Baselinemessung 1

Baselinemessung 1 30.07.2014				
$C_{\text{O}_3,\text{max}}$	$C_{\text{O}_3,\text{min}}$	\bar{C}_{O_3}	\bar{p}	Anzahl Seiten
$98,95 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$19,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$40,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$750,3 \text{ mmHg}$	4860

Es ist zu vermerken, dass die O_3 -Konzentrationen bei dieser Messung unter $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lagen und damit auch unter dem MAK-Wert von $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ geblieben sind. Das Messergebnis zeigt damit eine Proportionalität zur geringen Anzahl an gedruckten Seiten.

Die Temperatur im Raum lag Anfangs bei $26 \text{ }^\circ\text{C}$, gegen Ende waren $24 \text{ }^\circ\text{C}$ abzulesen. Die Umgebungstemperaturen waren für das Messgerät optimal, für die Drucker knapp über dem optimalen Bereich.

Die zweite Baselinemessung hat am 07. August 2014 stattgefunden. Der Messaufbau und die Geräte wurden wie in 3.3.1 und während der vorangegangenen Baselinemessung verwendet. Messbeginn war um 10:00 Uhr, der letzte Messwert wurde um 15:00 Uhr aufgenommen, der erste Messwert um 10:05 Uhr. Das ergibt eine Messdauer von 300 Minuten. Insgesamt wurden 9590 Seiten DIN A4 gedruckt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Übersicht der Messwerte zur Baselinemessung 2

Baselinemessung 2 07.08.2014				
$C_{\text{O}_3,\text{max}}$	$C_{\text{O}_3,\text{min}}$	\bar{C}_{O_3}	\bar{p}	Anzahl Seiten
$70,00 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$2,327 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$22,22 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$758,2 \text{ mmHg}$	9590

Bei dieser Messung ist ein Plateau in dem Zeitraum zwischen 10:55 Uhr und 11:40 Uhr zu erkennen (Abbildung 13). Der Tageshöchstwert lag bei $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ um 11:30 Uhr.

Anschließend fallen die Messwerte auf Konzentrationen zwischen $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Daraus folgt die Erkenntnis, dass die Drucker kurz nach Beginn der Messung eingeschaltet wurden und nach 11:40 Uhr zum Abschluss ihrer Aufträge kamen. Demzufolge sind innerhalb von circa 95 Minuten fast alle 9590 Seiten gedruckt worden, was zu einer Minutenleistung von 100,9 Seiten DIN A4 führt, beziehungsweise 6054 Seiten in einer Stunde.

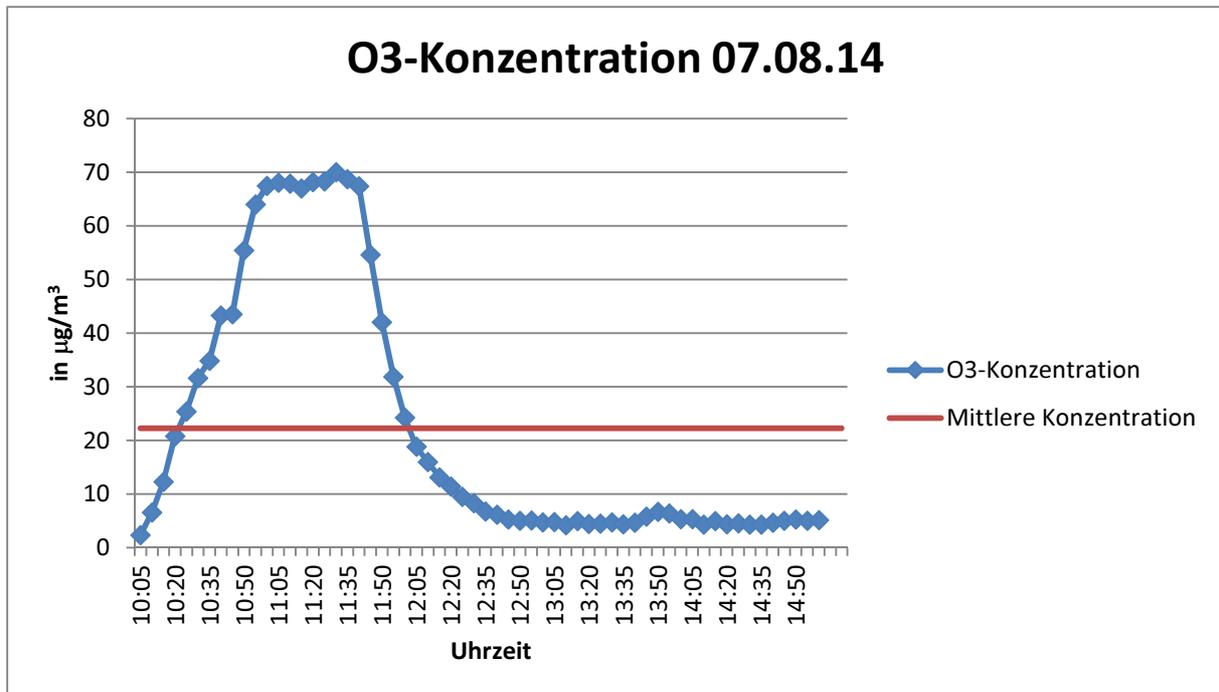


Abbildung 13: Baselinemessung 2 am 07.08.14, 9590 Seiten gedruckt.

Die Raumtemperatur befand sich zwischen $24 \text{ }^\circ\text{C}$ und $24,5 \text{ }^\circ\text{C}$ und damit im optimalen Bereich für Messgerät und Drucker.

Baseline Nummer 3 wurde am 11.08.2014 gemessen. Aufbau und Geräte wie in den vorherigen Baselinemessungen und in 3.3.1 beschrieben. Die Messung wurde um 05:50 Uhr begonnen und um 14:55 Uhr beendet. Daraus errechnet sich eine Gesamtdauer von 545 Minuten, also 9 Stunden und 5 Minuten. In dieser Zeit wurden 12600 Seiten DIN A4 ausgedruckt.

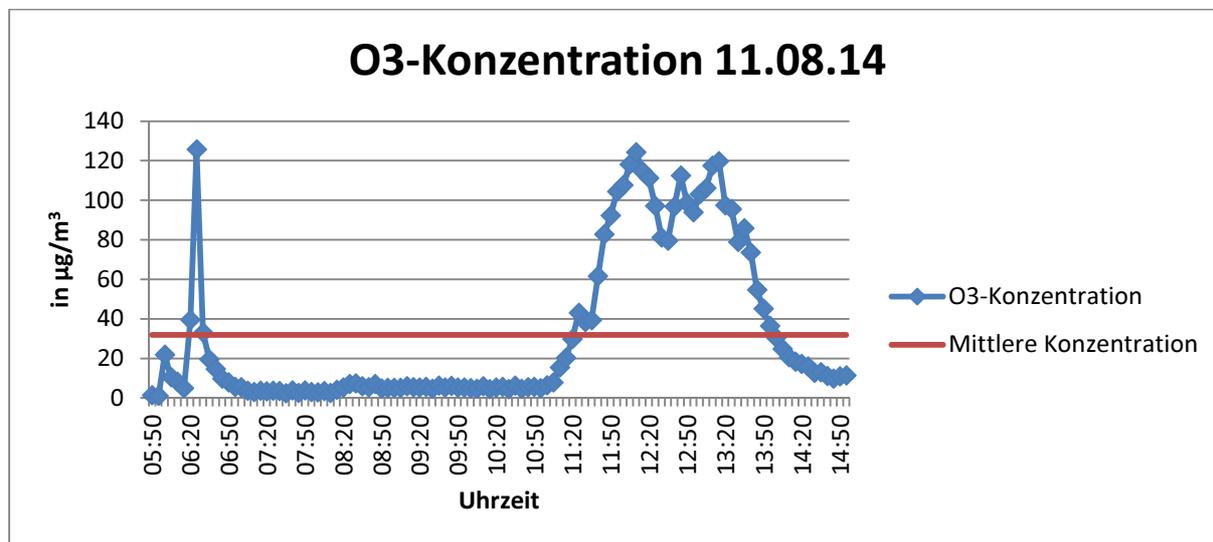


Abbildung 14: Baselinemessung 3 vom 11.08.14, 12600 Seiten gedruckt.

Bei Betrachtung des Graphen in Abbildung 14 sind zwei deutliche Konzentrationserhöhungen zu erkennen. Der Spitzenwert des Tages wurde mit $125,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ um 06:25 Uhr gemessen (Tabelle 4), die Werte drum herum liegen jedoch unter $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, das liegt entweder daran, dass die Druckaufträge schnell abgearbeitet waren oder an möglichen Quereinflüssen, welche das Messgerät beeinträchtigt haben und deshalb rapiden Verlauf der Ozonkonzentration verursachen. Die zweite Phase mit hohen O_3 -Konzentrationen war zwischen 11:45 Uhr und 13:35 Uhr mit Werten von über $78 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Der die höchsten Messwerte in diesem Zeitraum waren um 12:10 Uhr mit $124,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und um 13:15 Uhr mit $119,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Zwischen den beiden Phasen wurde kaum Ozon von dem Messgerät erfasst. Wird der Zeitraum zwischen 06:30 Uhr und 11:00 Uhr, sowie die Zeit nach 13:50 Uhr als Zeit ohne Druckaufträge angenommen, bleiben noch 210 Minuten in denen gedruckt wurde. Für diese 210 Minuten lässt sich dann eine Druckleistung von durchschnittlich 60 Seiten DIN A4 in der Minute errechnen, in einer Stunde ergibt das 3600 Seiten.

Tabelle 4: Übersicht der Messdaten zur Baselinemessung 3

Baselinemessung 3 11.08.2014				
$C_{\text{O}_3,\text{max}}$	$C_{\text{O}_3,\text{min}}$	\bar{C}_{O_3}	\bar{p}	Anzahl Seiten
$125,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$1,213 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$31,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$	752,5 mmHg	12600

Die Temperaturen lagen zwischen $22 \text{ }^\circ\text{C}$ und $23 \text{ }^\circ\text{C}$, also im optimalen Arbeitsbereich für Messgerät und Drucker.

Am 12.08.2014 wurde die vierte Baselinemessung erhoben. Die Geräte wurden wie in 3.3.1 aufgelistet, verwendet und aufgebaut. Die Messung wurde um 09:20 Uhr gestartet und endete um 15:00 Uhr, das ergibt eine Messdauer von 5 Stunden und 40 Minuten, beziehungsweise 340 Minuten. Im Messzeitraum wurden 1778 Seiten DIN A4 gedruckt.

In Abbildung 15 ist eine sehr niedrige Messkurve zu erkennen, um 11:25 Uhr wurde die höchste Ozonkonzentration bei 35,18 µg/m³ gemessen (Tabelle 5). Zu dieser Zeit lief ein Drucker mit einem Druckauftrag über 480 Seiten DIN A4. Über die restliche Zeit waren vereinzelt kleinere Auflagen im Druck, wodurch die Ozonkonzentration im Bereich zwischen 10 µg/m³ und 20 µg/m³ pendelte. Die Anzahl der durchschnittlich gedruckten Seiten pro Minute war mit 5,23 Seiten DIN A4 die niedrigste aller Baselinemessungen. Auf die Stunde hochgerechnet wurden durchschnittlich 313,8 Seiten innerhalb von 60 Minuten bedruckt.

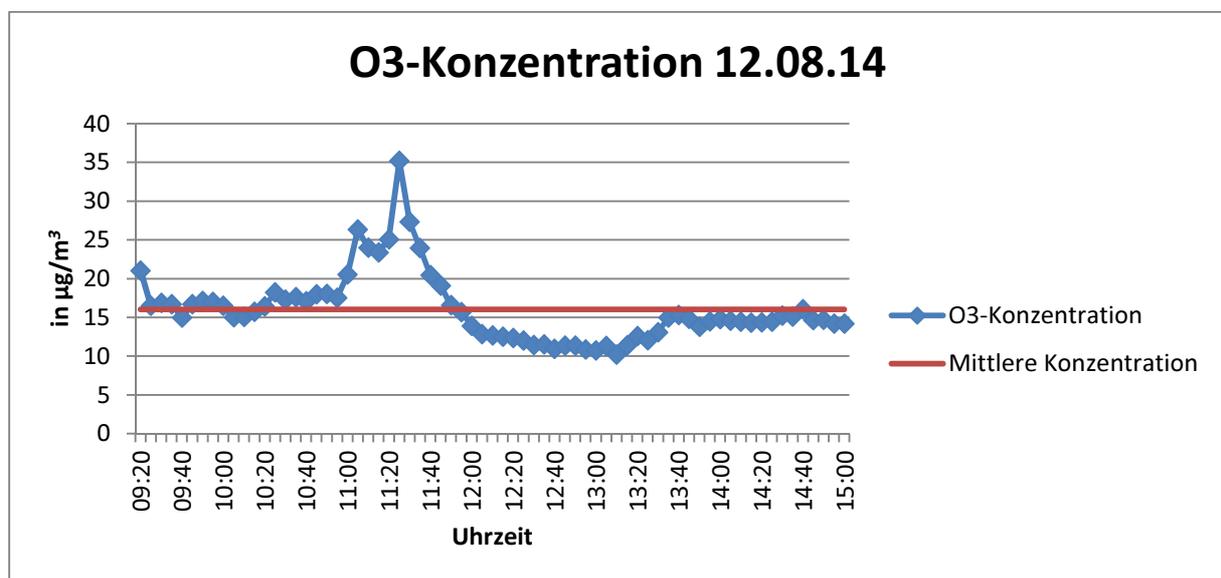


Abbildung 15: Baselinemessung 4 vom 12.08.14, 1778 Seiten gedruckt.

Die geringe Ozonkonzentration ist auf die wenigen Druckaufträge zurückzuführen, die gemessenen Werte lagen alle im unbedenklichen Bereich.

Tabelle 5: Übersicht der Messdaten zur Baselinemessung 4

Baselinemessung 4 12.08.2014				
C _{O3,max}	C _{O3,min}	ØC _{O3}	Øp	Anzahl Seiten
35,18 µg/m³	10,20 µg/m³	16,04 µg/m³	753,3 mmHg	1778

Die Temperatur wurde zwischen 22 °C und 23,5 °C gemessen und damit im idealen Bereich für die Drucker und die Messtechnik.

Vergleicht man nun alle Baselines in einem Diagramm (Abbildung 16), lässt sich feststellen, dass bei allen vier Messungen um 11:25 Uhr leicht erhöhte Ozonwerte gemessen wurden. Außerdem sind bei den Messungen vom 30.07.14 und vom 11.08.14 über die Mittagszeit

deutlich erhöhte Messwerte aufgezeichnet worden. Gegen 14:30 Uhr stellten sich mit Ausnahme der Messung vom 30.07.14 geringe Belastungen ein. Das ist auf das Ende des Arbeitstages zurückzuführen.

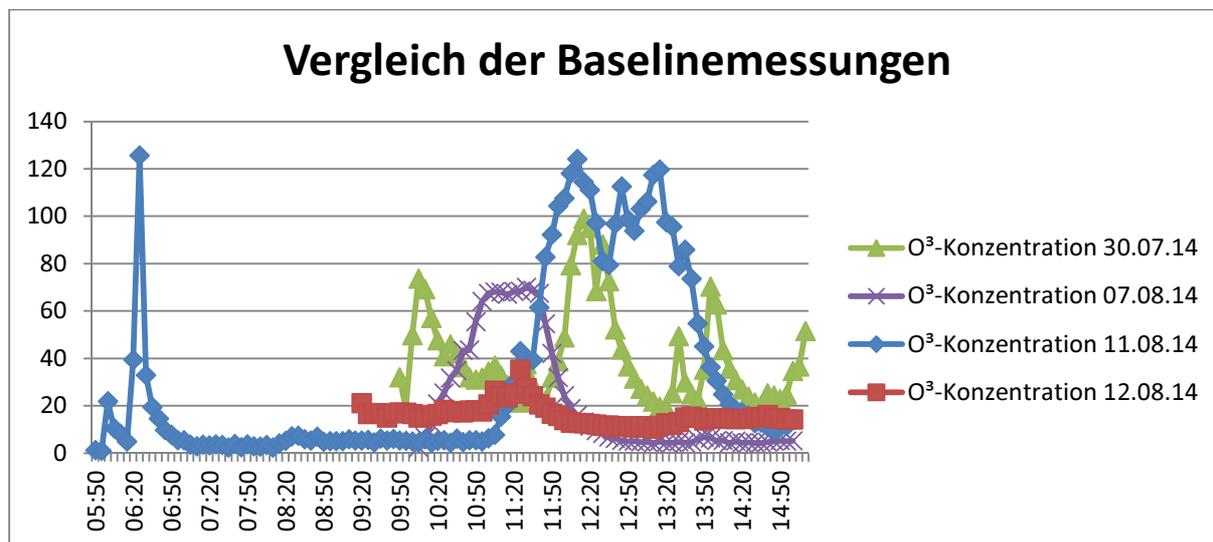


Abbildung 16: Graph zum Vergleich der Baselinemessungen

Ebenfalls zu vermerken ist, dass die Messung vom 30.07.14 trotz weniger gedruckten Seiten (4860 Seiten DIN A4) als während der Messung am 07.08.14 (9590 Seiten DIN A4) höhere Ozonbelastungen aufzuweisen hat. Am 30.07.14 wurden zudem mehr Peaks gemessen. Das führt zu der Vermutung, dass es bei der Messung am 07.08.14 zu einer Beeinträchtigung der Messtechnik durch Querempfindlichkeiten oder zu einem stärkeren Ozonabbau durch unbekannte Faktoren gekommen ist. Betrachtet man die geschätzte Seitenzahl pro Stunde, welche dem Zeitraum zwischen 10:55 Uhr und 11:40 Uhr zugeschrieben wurde, so müsste die O₃-Konzentration deutlich höher liegen.

4.1.2 Minimalwertmessung

Die Minimalwertmessung wurde über Nacht durchgeführt. Der Zeitraum der Messung reichte von 16:00 Uhr am Mittwochnachmittag, den 30.07.14, bis zu Donnerstagmorgen, den 31.07.14 um 06:00 Uhr. Über die Dauer von 14 Stunden waren die Drucker ausgeschaltet und der Raum befand sich in einem verschlossenen Zustand.

In Abbildung 17 ist der Messverlauf dargestellt. Zu Beginn lag der Messwert bei 43,38 µg/m³ und senkte sich dann im weiteren Verlauf bis 17:15 Uhr stetig ab. Die O₃-Konzentration begann sich zwischen 10 und 11 µg/m³ einzupendeln. Ab 21:20 Uhr wurden bis 02:25 Uhr Werte zwischen 9 und 10 µg/m³ gemessen, nach diesem Zeitpunkt waren bis zum Ende der Messung lediglich Konzentrationswerte im Bereich von 9 µg/m³ nachweisbar.

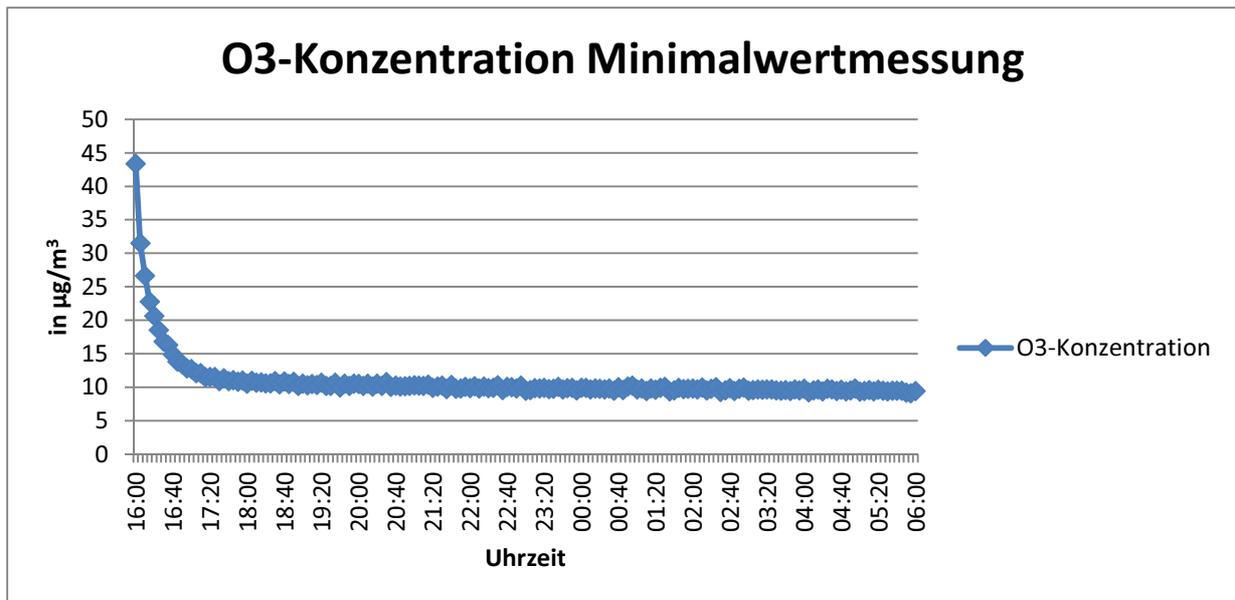


Abbildung 17: Graph über den Messverlauf der Minimalwertmessung vom 30.07.14

In den 75 Minuten nach Messbeginn sinkt der Ozonwert um $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$, anschließend ist eine Stabilisierung zu beobachten und die Messwerte verändern sich nur noch im Zehntelbereich. In dem Zeitraum zwischen 17:15 Uhr und 06:00 Uhr lag der mittlere Konzentrationswert bei $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

4.1.3 Maximalwertmessung

Wegen der geringen Auftragslage während der Semesterferien war es nicht möglich eine Messung unter Volllast durchzuführen. Deshalb wird hier die Messung vom 24.07.2014 als Maximalwertmessung herangezogen. Diese war ursprünglich als Baselinemessung vorgesehen. Die Anzahl der gedruckten Seiten war während dieser Messung mit 38030 Blättern DIN A4 jedoch drei bis viermal so hoch wie an den restlichen Messtagen und auch die Messwerte waren höher als die der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Baselinemessungen.

Beginn der Messung war 09:20 Uhr. Nach 340 Minuten endete sie um 15:00 Uhr. Der Messverlauf lässt sich, wie in Abbildung 18 zu erkennen, in drei Abschnitte unterteilen.

Abschnitt 1 ist der Vormittagsbereich von Beginn der Messung (09:20 Uhr) bis 11:15 Uhr. Während dieses Zeitraums lag die Ozonbelastung, abgesehen von einer Ausnahme, durchgängig über $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Der Spitzenwert lag bei $172,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Im Durchschnitt wurden während dieser Zeit $148,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen.

Der zweite Abschnitt unterscheidet sich deutlich von den Abschnitten 1 und 3. Hier war eine geringere Ozonkonzentration zu messen. Dies lässt sich auf die Mittagszeit zurückführen. Die durchschnittliche O₃-Konzentration pro Kubikmeter lag in der Zeit zwischen 11:20 Uhr und 13:25 Uhr bei $86,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Zu Beginn des Messabschnitts war eine Abnahme der Messwerte zu beobachten. Das liegt daran, dass die Druckaufträge der Laserdrucker beendet waren. Ab

11:30 Uhr blieben die Messwerte sehr konstant zwischen einem Minimum von $68,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ um 12:40 Uhr und einem Maximum von $100,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ um 11:45 Uhr.

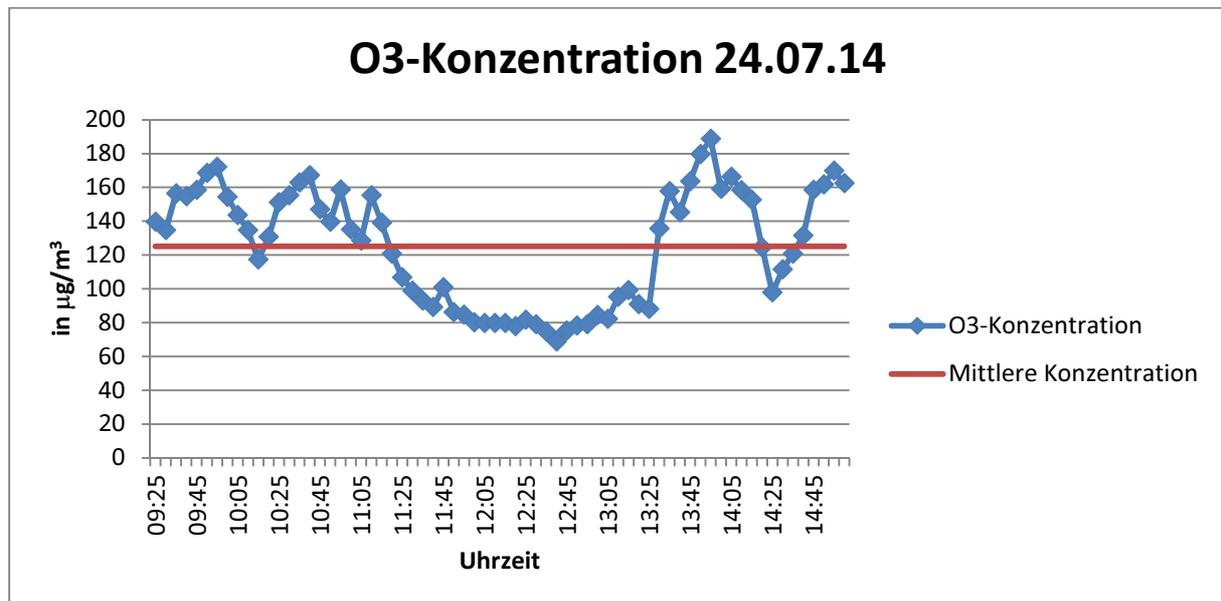


Abbildung 18: Graph der Maximalwertmessung vom 24.07.14, 38030 Seiten gedruckt.

Nach der Mittagspause folgt Abschnitt 3 hier stieg der Konzentrationswert wieder stark an und erreichte um 13:55 Uhr den Tagesspitzenwert von $188,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tabelle 6), bis zum Ende der Messung wurden im Durchschnitt $149,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen.

Tabelle 6: Übersicht der Messdaten zur Maximalwertmessung

Maximalwertmessung 24.07.2014				
$C_{\text{O}_3,\text{max}}$	$C_{\text{O}_3,\text{min}}$	\bar{C}_{O_3}	\bar{p}	Anzahl Seiten
$188,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$74,59 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$125,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$757,6 \text{ mmHg}$	38030

Über den Messzeitraum wurden 38030 Seiten A4 bedruckt. Das ergibt eine durchschnittliche Druckleistung von 111,9 Seiten A4 pro Minute, beziehungsweise 6714 Seiten in einer Stunde. Wie jedoch bereits festgestellt, war die Ozonbelastung in Abschnitt 2 deutlich geringer als in den Abschnitten 1 und 3. Daraus lässt sich schließen, dass der Großteil der Tagesleistung während Zeitraum 1 und 3 abgehandelt wurde, wodurch sich die Seiten pro Minute dort erhöhen würden.

Der MAK-Wert wurde auch in dieser Messung nicht überschritten. Es ist jedoch anzumerken, dass diese Messung nicht unter maximalen Leistungsbedingungen erfolgt ist. Die Messung des TÜVs fand im März statt. Der Monat März liegt an der HSU-HH in der Prüfungszeit, was zu einer größeren Auftragslage und folglich zu höheren Ozonbelastungen führt.

4.1.4. Frischluftmessung

Die Frischluftmessung fand am 29.07.2014 statt. Der Messaufbau wurde gemäß der Beschreibung in Kapitel 3.2.2 eingehalten. Gemessen wurde in der Zeit zwischen 10:35 Uhr und 15:05 Uhr.

Die gemessenen Werte wurden mit den Ozonkonzentrationen der Messstationen Tatenberg, Sternschanze und Bramfeld des Hamburger Luftmessnetzes sowie mit der Messstation Barsbüttel des Luftmessnetzes Schleswig-Holstein in Tabelle 7 verglichen. Die Luftmessnetze geben allerdings Stundenmittelwerte aus, deshalb wurden die an der HSU HH gemessenen Werte ebenfalls auf Stundenmittelwerte gerechnet.

Tabelle 7: Vergleich der Stundenmittelwerte an den einzelnen Standorten und die gemessene Temperatur an der HSU HH

Time	Date	o3 Tatenberg	o3 Sternschanze	o3 Bramfeld	O ₃ Barsbüttel	o3 HSU HH	T HSU HH
hh:mm	MM-DD-YY	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	°C
10:00	07-29-14	62	70	---	70	---	---
11:00	07-29-14	84	98	---	98	82	26
12:00	07-29-14	113	115	120	115	97	27,5
13:00	07-29-14	126	130	132	130	116	29
14:00	07-29-14	134	136	140	136	123	30
15:00	07-29-14	135	136	---	136	131	30,5
16:00	07-29-14	129	127	129	127	---	---

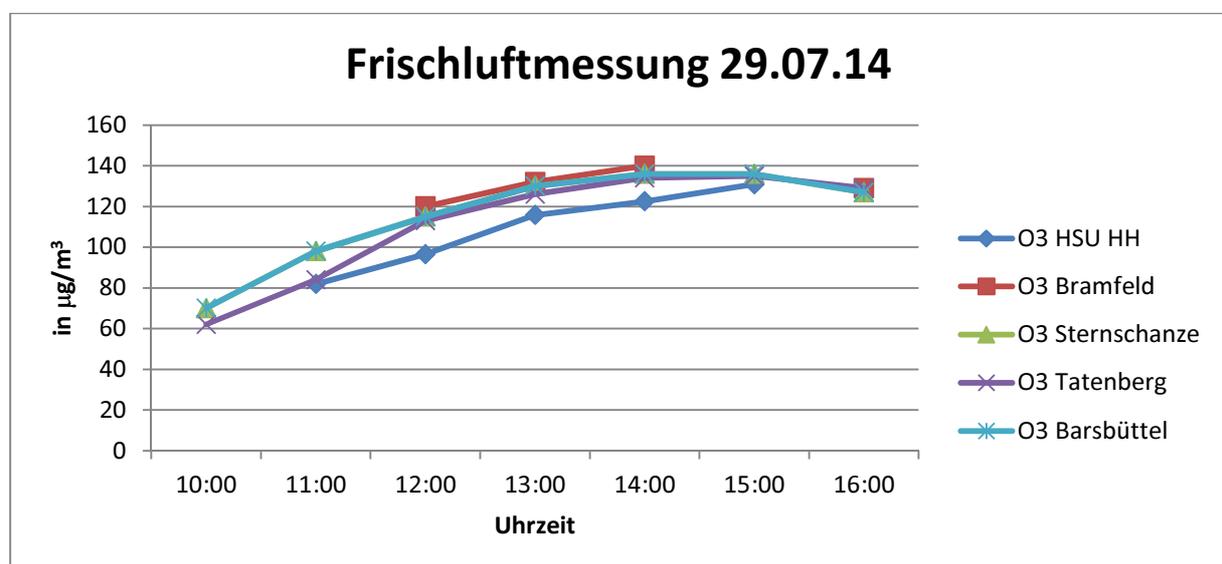


Abbildung 19: Vergleich der Frischluftmesswerte am 29.07.14 in grafischer Form

Es ist festzustellen, dass die Messwerte auf dem Gelände der HSU HH allesamt unterhalb der Vergleichswerte von den Messnetzen liegen. Das ist dadurch zu erklären, dass die Ozonkonzentrationen an unterschiedlichen Messorten durchaus variieren können, möglicherweise hängt es in diesem Fall mit der Nähe zur Gebäudewand zusammen. Die Steigungen der Messwerte sind als ähnlich zu beurteilen (Abbildung 19).

Verglichen mit den Baselinemessungen sind die bei der Frischluftmessung erhaltenen Werte mit den Spitzenwerten vergleichbar, sie liegen sogar etwas höher. An die Spitzenwerte der Maximalwertmessung reichen sie nicht heran. Dennoch ist anzumerken, dass die Außentemperaturen an dem Messtag (29.07.14) als hoch einzustufen sind, der Himmel war wolkenlos. Durch die starke Sonneneinstrahlung kamen deshalb diese hohen Messwerte zustande.

4.1.5 Messungen mit vorgeschaltetem Adsorber

Diese Messungen wurden jeweils von einem Tag bis zum darauffolgenden durchgeführt, da sich herausgestellt hat, dass morgens kurz nach Arbeitsbeginn gegen 06:00 Uhr die ersten Druckaufträge des Tages gestartet werden und dies die beste Möglichkeit bietet, die Adsorptionsfähigkeit der Adsorbentien zu testen. In der Zeit zwischen dem Austausch der Adsorbenschüttungen wurde das Messgerät 49i mit Außenluft gespült, um eventuelle Verunreinigungen der Messtechnik zu beseitigen.

Die erste Messung mit einer Adsorbenschüttung wurde vom 13. August 2014 bis 15. August 2014 durchgeführt. Der Messaufbau wurde wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben ausgeführt. Als Adsorbens wurde eine Schüttung mit HSU-OSX-1 verwendet. Die Masse (m) der Schüttung betrug 20,91 Gramm, das Volumen (V) lag bei 54,67 mL. Beginn der Messung war am 13. August um 11:40 Uhr, sie endete am 15. August um 10:00 Uhr. Die Messdauer wurde so lang gewählt, weil es sich um die erste Messung mit einer Adsorbenschüttung handelte und für den 15.08. nur eine sehr geringe Menge an Druckaufträgen zu erwarten war. Am 13.08. wurden insgesamt 4860 Seiten DIN A4 gedruckt, 5490 Seiten DIN A4 am 14.08. und 890 Seiten DIN A4 am 15. August. Zusammenaddiert ergibt das eine Gesamtmenge von 11240 Seiten DIN A4.

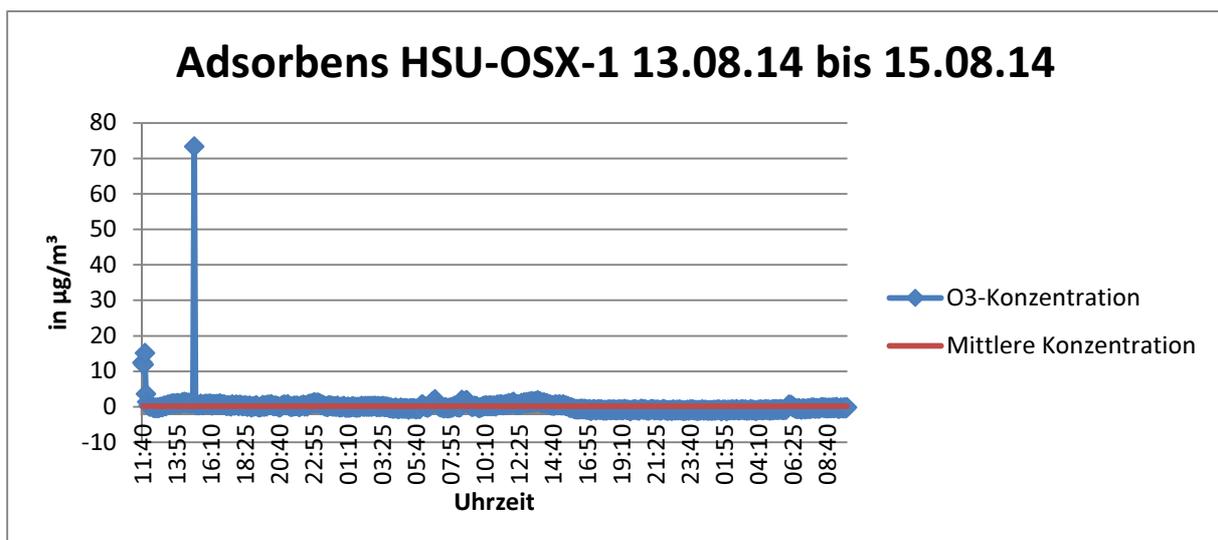


Abbildung 20: Adsorberrmessung 1, HSU-OSX-1, Partikelgröße 2-5 mm, Kugelform, 11240 Seiten.

Der Adsorber wurde um 11:52 angeschlossen, der erste Messwert bei dem Luft durch die Schüttung angesaugt wurde, war um 11:55. Vor Anschluss lag die Ozonkonzentration bei $15,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, nach Anschluss fiel der Wert auf $3,593 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und im weiteren Verlauf wurden Werte um $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen. Der Mittelwert dieser Messung lag bei $0,1330 \mu\text{g}/\text{m}^3$, das bedeutet, dass das Adsorbens das Ozon erfolgreich binden konnte. Der Messwert von $73,39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ um 15:05 Uhr am 13.08.14 (Abbildung 20) kann nicht erklärt werden.

Die Temperaturen während der Messung lagen zwischen $22 \text{ }^\circ\text{C}$ und $23 \text{ }^\circ\text{C}$ und somit im optimalen Bereich für die Drucker und das Ozonmessgerät 49i.

Die zweite Messung mit vorgeschaltetem Adsorber wurde vom 18. August 2014 auf den 19. August 2014 durchgeführt. Am Messaufbau wurde gegenüber der ersten Adsorbermessung nichts verändert, er ist mit der Beschreibung aus Kapitel 3.3.3 konform. Einzig die Adsorbenschüttung wurde ausgetauscht, für diese Messung wurde HSU-OAX-2 verwendet. Die Schüttung hatte eine Masse (m) von $19,09 \text{ g}$ und ein Volumen (V) von $54,67 \text{ mL}$. Die Messung begann um 09:55 Uhr am 18.08.14 und endete um 09:05 Uhr am 19.08.14. In diesem Zeitraum wurden insgesamt 19424 Seiten DIN A4 ausgedruckt. Davon 6920 am 18.08. und 12504 am 19.08. zwischen 06:10 Uhr und Ende der Messung um 09:05 Uhr.

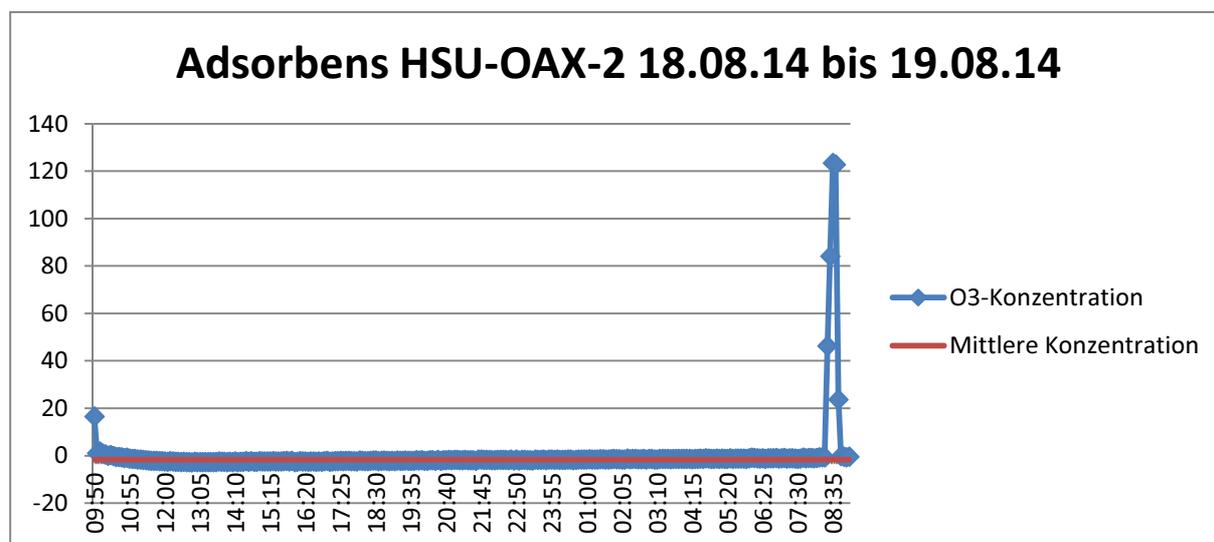


Abbildung 21: Adsorbermessung 2, HSU-OAX-2, Partikelgröße 2 mm, Stäbchenform, 19424 Seiten.

Nach Anschluss des Adsorbers fiel der O₃-Konzentrationswert auf Werte um $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Am Morgen des 19.08. wurde der Adsorber ab 08:20 Uhr überbrückt und die Luft wurde direkt aus dem Druckereiraum angesaugt. Die Messwerte stiegen sofort an und erreichten einen höchstwert von $123,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ um 08:35 Uhr (Abbildung 21). Zu diesem Zeitpunkt liefen die Drucker „KMC 6500“ (Konica Minolta) und CS6500 (Océ). Um 08:40 Uhr wurde der Adsorber wieder vorgeschaltet und die Messwerte fielen wieder gen $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Das bedeutet, dass dieses Adsorbens O₃-Konzentrationen von über $123 \mu\text{g}/\text{m}^3$ adsorbieren kann und dies auch erfolgreich über mehrere Stunden. Die mittlere Ozonkonzentration während der Adsorber

vorgeschaltet war lag bei $-1,733 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dieser negative Wert ist durch den Nulldrift des Messgeräts zu erklären. Da das verwendete 49i neu beschafft wurde, sind einige der verbauten Stoffe noch dabei sich strukturell zu verändern und führen somit möglicherweise zu etwas schnelleren Driftgeschwindigkeiten als vom Hersteller angegeben.

Die Temperaturen lagen während der Messung zwischen $21,5 \text{ }^\circ\text{C}$ und $23 \text{ }^\circ\text{C}$, der Temperaturbereich ist für Messtechnik und Drucker optimal.

Die dritte Messung mit vorgeschaltetem Adsorber wurde vom 19. August 2014 10:20 Uhr bis zum 20. August 2014 um 09:10 Uhr durchgeführt. Der Messaufbau blieb unverändert und wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben. Das verwendete Adsorbens war HSU-OSX-3. Die Masse (m) dieser Schüttung wurde auf 20,91 Gramm gewogen, durch die kleine Partikelgröße war das Volumen geringer als bei den beiden vorherigen Messungen und lag bei etwa 20 mL. Am 19.08. wurden nach Messbeginn 1200 Seiten DIN A4 gedruckt und 8900 Seiten DIN A4 am 20.08., insgesamt 10100 Seiten DIN A4 über die gesamte Messdauer.

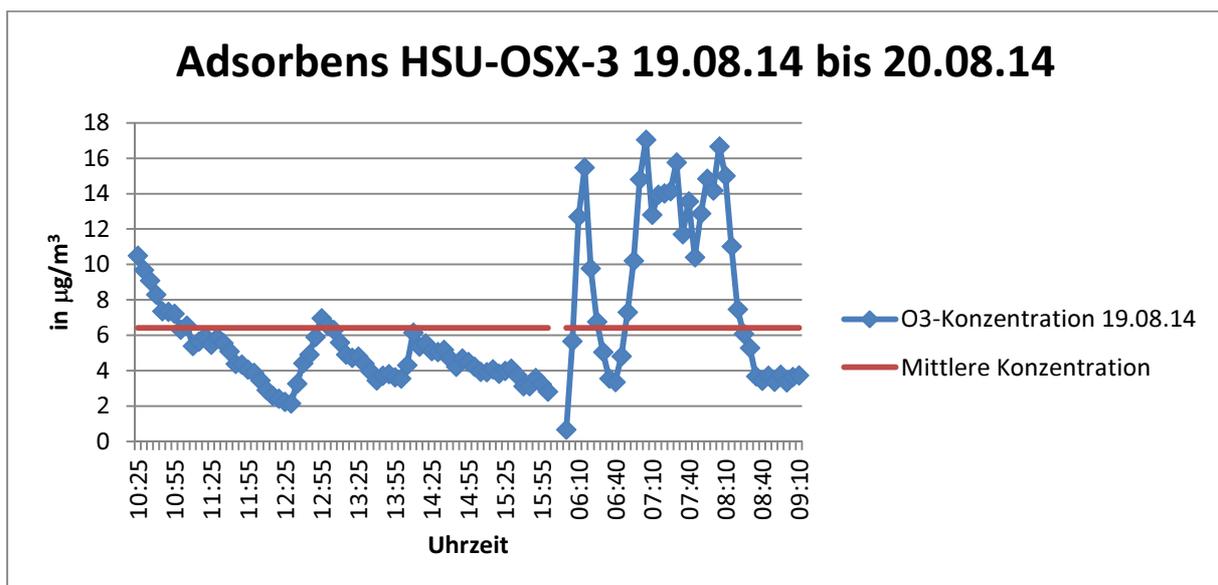


Abbildung 22: Adsorbentmessung 3, HSU-OSX-3, Partikelgröße 1-2 mm, Kugelform, 10100 Seiten.

Die Messwerte zwischen 16:00 Uhr und 06:00 Uhr wurden in dem Diagramm in Abbildung 22 nicht berücksichtigt, weil die Drucker in dieser Zeit abgeschaltet waren. Bei dieser Schüttung mit der geringeren Partikelgröße und weniger Gesamtvolumen wurde weniger Ozon adsorbiert. Der durchschnittliche Messwert lag bei $6,423 \mu\text{g}/\text{m}^3$, der höchste Messwert war um 07:05 Uhr am 20.08.14 mit $17,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zu verzeichnen. Verglichen zu den Messwerten der Baselines ist trotzdem eine erhebliche Reduzierung der Ozonkonzentrationen zu verzeichnen. Mit der hier verwendeten Menge lassen sich geschätzt zwischen $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Ozon adsorbieren.

Die gemessenen Temperaturen lagen zwischen $22 \text{ }^\circ\text{C}$ und $24 \text{ }^\circ\text{C}$ im optimalen Bereich für Drucker und Messgerät.

Die vierte Messung mit vorgeschaltetem Adsorber wurde am 20. August 2014 um 10:20 Uhr gestartet und endete am 21. August 2014 um 09:10 Uhr. Der Messaufbau wurde nicht verändert und wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben. Als Schüttung wurden 20,04 Gramm vom Adsorbens HSU-OAX-3 verwendet, was ein Volumen (V) von 54,67 mL ausmachte. Am 20.08.14 wurden nach Messbeginn 660 Seiten DIN A4 gedruckt, am 21.08.14 wurden bis 09:00 Uhr 9100 Seiten DIN A4 gedruckt, ergibt als Summe 9760 Seiten DIN A4.

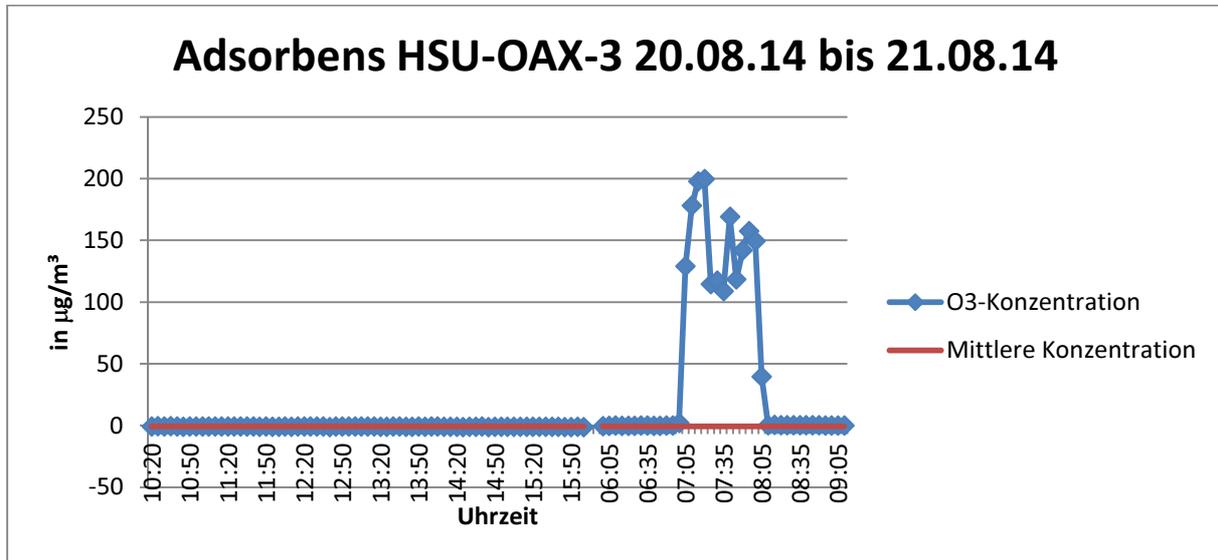


Abbildung 23: Adsorbermessung 4, HSU-OAX-3, Partikelgröße 4 mm, Stäbchenform, 9760 Seiten.

Die Messwerte zwischen 16:00 Uhr und 06:00 Uhr wurden in dem Diagramm in Abbildung 23 nicht berücksichtigt, weil die Drucker in dieser Zeit abgeschaltet waren. Während der gesamten Zeit, zu welcher der Adsorber vor das Messgerät geschaltet war, wurden Konzentrationen um $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen. In dem Zeitraum zwischen 07:00 Uhr und 08:05 wurde der Adsorber überbrückt und das Messgerät saugte die Luft direkt aus dem Druckereiraum an. Vor, während und nach diesem Zeitfenster wurde mit drei, zeitweise mit allen vier Laserdruckern gedruckt. Daraus folgte um 07:20 Uhr eine Ozonkonzentration von $199,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und damit die höchste gemessene Konzentration über alle durchgeführten Versuchsreihen. Diesem Wert um 07:15 Uhr vorausgegangen war bereits eine Messung mit $197,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Der steile Anstieg der Messwerte nach Umstellung der Luftansaugung weist darauf hin, dass diese hohen Konzentrationen bereits vorherrschten, während die Luft noch durch den Adsorber angesaugt wurde. Der Messwert um 07:00 Uhr, unmittelbar vor der Überbrückung lag bei $1,95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und damit etwas höher als die durchschnittlich gemessene Ozonkonzentration von $-0,6523 \mu\text{g}/\text{m}^3$ während der Adsorber vorgeschaltet war. Aus diesen Werten lässt sich interpretieren, dass eine Schüttung dieser Zusammensetzung O_3 -Belastungen von $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und wahrscheinlich noch etwas mehr adsorbieren kann.

Der gemessene Temperaturbereich lag zwischen $22,5 \text{ }^\circ\text{C}$ und $23,5 \text{ }^\circ\text{C}$ und somit im optimalen Bereich für Drucker und Messgerät.

Die fünfte Messung mit vorgeschaltetem Adsorber wurde vom 21. August um 10:40 Uhr bis zum 22. August 2014 um 13:00 Uhr durchgeführt. Am Aufbau der Messung wurden keine Veränderungen vorgenommen, der Aufbau entsprach der Beschreibung in Kapitel 3.3.3. Für diesen Versuch wurden 36,46 g (circa 54,67 mL) HSU-OAX-1 verwendet. Am 21.08.14 wurde keine signifikante Anzahl an Druckaufträgen gestartet, die Drucker befanden sich im Standbybetrieb, am 22.08.14 wurden bis 13:00 19000 Seiten DIN A4 gedruckt.

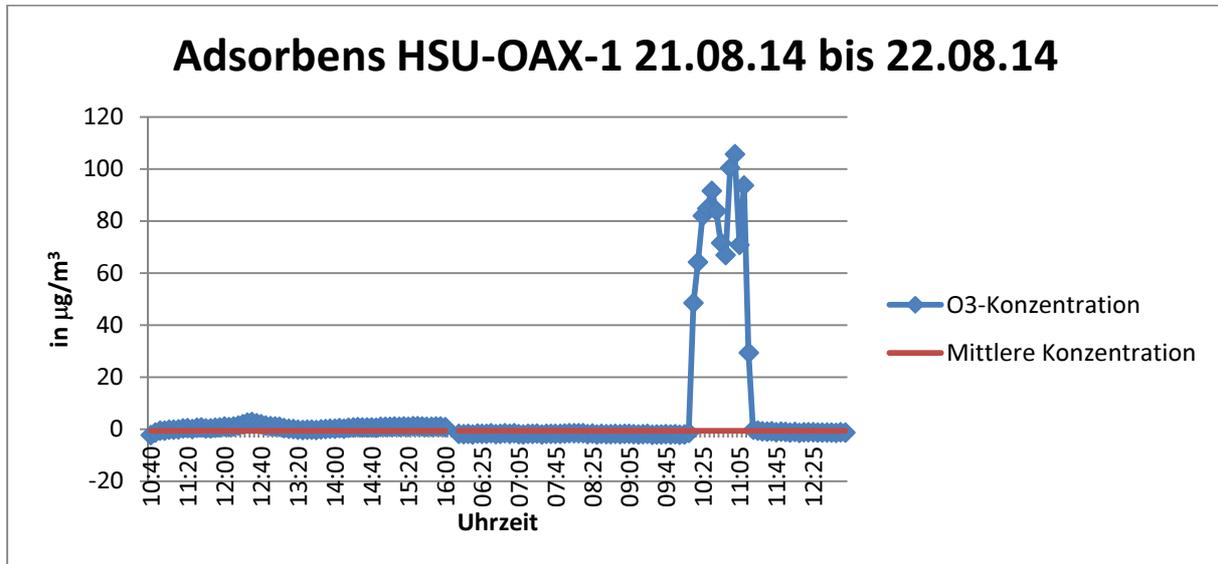


Abbildung 24: Adsorberrmessung 5, HSU-OAX-1, Partikelgröße 1 mm, Kugelform, 19000 Seiten

Die Messwerte zwischen 16:00 Uhr und 06:00 Uhr wurden in dem Diagramm (Abbildung 24) nicht berücksichtigt, weil die Drucker in dieser Zeit abgeschaltet waren. Die Adsorbenschüttung reduzierte die Messwerte auf Bereiche um $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die durchschnittliche O_3 -Konzentration lag bei $-0,5956 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und kann als Nullrauschen betrachtet werden. Zur Referenznahme wurde der Adsorber am 22.08.14 ab 10:10 Uhr überbrückt. Die Messwerte stiegen auf bis zu $105,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ um 11:00 Uhr an, zu diesem Zeitpunkt befanden sich alle vier Laserdrucker im Einsatz. Zwischen 11:00 Uhr und 11:04 Uhr war die Flügeltür am Eingang in den Druckereiraum geöffnet, dieses Ereignis schlug sich sofort im Messwert wieder. Dieser war mit $70,85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ um $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ geringer als der 11:00 Uhr Messwert. Der Adsorber wurde um 11:10 wieder angeschlossen und die Messwerte sanken wieder auf $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Die Temperaturen lagen während der Messzeit zwischen 23°C und 24°C .

Die sechste Messung mit vorgeschaltetem Adsorber wurde vom 25. August 2014 um 10:25 Uhr bis zum 26. August 2014 um 13:00 Uhr durchgeführt. Der Messaufbau wurde gemäß der Beschreibung in Kapitel 3.3.3 angeordnet. Es wurden $54,67 \text{ mL}$ ($40,3 \text{ g}$) des Adsorbens HSU-OSX-2 verwendet. In dem Messzeitraum wurden 14320 Seiten DIN A4 gedruckt, davon 10960 am 25.08.14 und 3360 am 26.08.14.

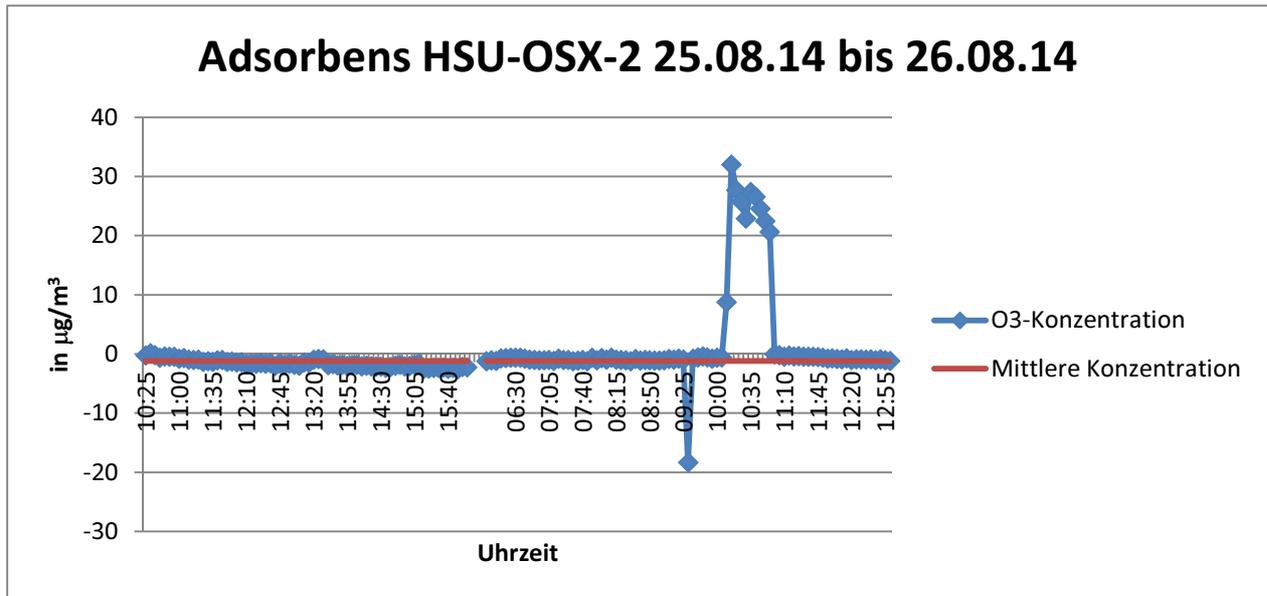


Abbildung 25: Adsorbermessung 6, HSU-OSX-2, Partikelgröße 1,5-3 mm, Kugelform, 14320 Seiten.

Die Messwerte zwischen 16:00 Uhr und 06:00 Uhr wurden in dem Diagramm (Abbildung 25) nicht berücksichtigt, weil die Drucker in dieser Zeit abgeschaltet waren. Bei dieser Messung wurden die Einlassöffnungen des Adsorbers im Verlauf der Messung verändert. Zu Beginn wurde die Luft über denselben Lufteinlass wie bei den vorangegangenen Messungen angesaugt, ab 13:30 Uhr dann über die obere der drei in den Zylinder eingebauten Öffnungen. Die einzige zu beobachtende Veränderung war, dass der Luftdurchfluss um 0,02 L/min pro Messküvette zurück ging, ebenso fiel der Druck (p) um etwa 40 mmHg (Torr). Ab 15:10 Uhr wurde das mittlere Einlassventil geöffnet und das darüber liegende wieder verschlossen. Daraus folgte ein weiterer Druckabfall auf 605 mmHg, der Durchfluss sank auf 0,59 L/min in Zelle A und 0,58 L/min in Zelle B. Die Ozonkonzentration blieb unverändert niedrig. Ab 09:27 Uhr am 26.08.14 wurde die Luft durch den untersten Lufteinlass in den Adsorber gesaugt, das führte kurzzeitig zur einer Irritation des Messgeräts, welches $-18,34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als Ozonkonzentration angab, sich anschließend jedoch wieder stabilisierte. Der Druck (p) stieg wieder an und erreichte 741 mmHg, auch der Durchfluss stieg auf 0,7 L/min je Messzelle an. Der Druck- und Durchflussmengenverlust bei Änderung des Lufteinlasses hängt mit mehreren Faktoren zusammen. Zum einen haben die Öffnungen einen kleineren Durchmesser als der Haupteinlass, zum anderen befand sich die Adsorbenschüttung in extra Einsätzen, welche in den Zylinder hineingeschoben wurden. Diese waren zwar an jeweils einer Stelle angebohrt, jedoch waren die Bohrungen nicht auf dieselbe Höhe wie die Einlässe auszurichten.

In der Zeit zwischen 10:08 Uhr und 10:55 Uhr wurde der Adsorber überbrückt, zwei Drucker waren in Betrieb, einer in Standby und einer defekt. Die gemessenen Ozonwerte waren relativ niedrig, der Höchstwert erreichte $32,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

5. Schlussfolgerung

Die Messungen haben gezeigt, dass es Zeitweise zu erhöhten O₃-Belastungen kommen kann, zwar wurde der MAK-Wert von 200 µg/m³ nicht überschritten, aber mit 199,6 µg/m³ am 21.08.14 erreicht. Wie bereits mehrmals erwähnt, fanden die Messungen in der vorlesungsfreien Zeit statt. Deshalb ist davon auszugehen, dass der MAK-Wert im Normalbetrieb wahrscheinlich an mehreren Stellen überschritten wird. Zu besonderen Ereignissen oder zum Vorlesungsbeginn, der Klausurenphase etc. ist zu erwarten, dass der MAK-Wert über längere Zeiträume überschritten wird. Aus Sicht des Arbeitsschutzes kann hierzu empfohlen werden, bei großem Druckauftragszahlen die Flügeltür am Raumeingang zu öffnen, Stoßlüftungen durchzuführen und gelegentlich den Raum zu verlassen und an die frische Luft zu gehen. Um das Gesundheitsrisiko zu minimieren wäre für die Zukunft eine räumliche Trennung von Druckern und Mitarbeitern anzustreben, sodass die Mitarbeiter die Expositionszeiträume gegenüber der Ozonbelastung auf ein Minimum senken können.

Die Versuche mit den Adsorbentien sind erfolgreich verlaufen. Bei allen Versuchen war eine deutliche Reduzierung der gemessenen Ozonkonzentrationen zu verzeichnen. Eine Aussage zu der besten oder schlechtesten Variante kann zu diesem Zeitpunkt nicht getroffen werden, dazu wären weitere Versuche nötig. Zu empfehlen wären hier zum einen den Messzeitraum in eine Phase mit größerem Druckauftragsvolumen zu verlegen, zum anderen wäre es auch vorstellbar die Versuche mithilfe eines Ozongenerators durchzuführen und die Grenzbereiche der Adsorbentien zu testen. Ebenfalls wären Versuchsreihen mit unterschiedlichen Volumina der Adsorbensschüttungen anzuregen.

Ebenfalls zu Tage gekommen sind einige Schwächen im UV-Photometrischen Messverfahren und der Messung in geschlossenen Räumen. Zur Untersuchung der möglichen Querempfindlichkeiten wäre eine parallel laufende qualitative und quantitative Analyse der Raumluft vorzuschlagen sowie eventuell eine genauere Untersuchung des Ozonwäschers im Messgerät.

Abschließend ist festzustellen, dass die Zielsetzung dieser Arbeit erreicht wurde, indem verwertbare Messwerte erhoben wurden und die These zur Ozonreduzierung durch Adsorption durch praktische Versuche untermauert werden konnte.

6. Literaturverzeichnis

1. **Xerox**. The Story of Xerography. [Online] [Zitat vom: 5. July 2014.]
http://www.xerox.com/downloads/usa/en/innovation/innovation_storyofxerography.pdf.
2. **Fritz, Mathias**. Organische Pigmente für Laserdrucker und Fotokopierer. [Online] 2009. [Zitat vom: 28. August 2014.] <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/fotokopierer/fotokopierer.htm>.
3. **Lee, S. C. et al.** Characterization of VOCs, ozone, and PM10 emissions from office equipmet in an environmental chamber. *Building and Environment*. 2001, 36, S. 837 - 842.
4. **IFA - Institut für Arbeitssicherheit der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung**. Ozon. [Online] [Zitat vom: 28. August 2014.]
[http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/004040.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/004040.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0).
5. **Wikipedia**. Wikipedia. [Online] [Zitat vom: 20. Januar 2014.]
<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/aae/Ozone-resonance-Lewis-2D.png>.
6. **AFRISO EURO-INDEX**. Gaswarnsysteme. *Technik für Mensch und Umwelt*. [Online] [Zitat vom: 4. Juli 2014.] www.afriso.at.
7. **Haufe.de**. Lexikonbeitrag aus Arbeitsschutz Office. *Ozon*. [Online] [Zitat vom: 28. August 2014.]
http://www.haufe.de/arbeitschutz/arbeitschutz-office/ozon_idesk_PI957_HI2383059.html.
8. **Florian Axt, Harald Stapel, Jörg Mielcke**. Ozon in der Trinkwasserpraxis. [Hrsg.] WEDECO AG - ITT Corporation. *Die Flußmeister Bayerns*. 2007.
9. **Sandermann, Heinrich**. *Ozon: Entstehung, Wirkung, Risiken*. München : C. H. Beck oHG, 2001.
10. **Öko-Recherche - Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH**. Ozonschicht, FCKW und UV-Belastung im 21. Jahrhundert. [Online] Oktober 2000. [Zitat vom: 28. August 2014.]
<http://www.oekorecherche.de/de/1-das-naturerliche-ozongleichgewicht>.
11. **Jansen, Walter**. Universität Oldenburg. *Christian Friedrich Schönbein*. [Online] [Zitat vom: 12. August 2014.] http://www.uni-oldenburg.de/fileadmin/user_upload/chemie/ag/didaktik/download/Christian_Friedrich_Sch%F6nbein.pdf.
12. **Parchman, Ilka et al.** Behandlung des Themas Ozon im Chemieunterricht mit Hilfe anschaulicher Experimente. *PLUS LUCIS*. 1997, 1/1997, S. 27 - 31.
13. **Thermo Electron Corporation**. *Modell 49i Bedienungsanleitung*. 2005.
14. **Chemie.de Information Service GmbH**. Adsorption. [Online] 2014. [Zitat vom: 4. August 2014.]
<http://www.spektrum.de/lexikon/physik/adsorption/230>.
15. **Spektrum Akademischer Verlag**. Adsorption - Lexikon der Physik. [Online] 1998. [Zitat vom: 4. August 2014.] <http://www.spektrum.de/lexikon/physik/adsorption>.

16. **Brehm, Axel.** Universität Oldenburg - Praktikum der Technischen Chemie. *Adsorption*. [Online] [Zitat vom: 6. August 2014.] <http://www.gmehling.chemie.uni-oldenburg.de/Praktikum/Adsorption.pdf>.

17. **Wiley Information Services GmbH.** Chemgaroo - Chemgapedia. [Online] 2013. [Zitat vom: 4. August 2014.] http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/grundlagen_der_adsorption.vlu.html.

18. **Kessel, Harald.** Ozonmessung. [mündliches Gespräch]. Hamburg : s.n., 6.. August 2014.

7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Blick in die Druckerei der HSU HH.....	5
Abbildung 2: Mesomerische Darstellung von O ₃	7
Abbildung 3: Darstellung und Benennung der beteiligten Operatoren bei der Adsorption.....	11
Abbildung 4: Darstellung der Adsorptionsisothermen (12)	13
Abbildung 5 Draufsicht auf das geöffnete 49i. Oben: die 2 Küvetten mit der UV-Lampe rechts und den Detektoren links. Rechts darunter: der Scrubber, links Drucksensor und Durchflusssensoren. Oberhalb der Trennwand: Lüfter und Magnetventile rechts, Pumpe links.	14
Abbildung 6: Schaltbild des Ozonmessgeräts 49i aus der Bedienungsanleitung (9).....	15
Abbildung 8: Foto des Messaufbaus. Zu sehen sind das 49i, der Laptop und das Thermometer (von links nach rechts).....	19
Abbildung 8: Ort des Messgeräts in der Druckerei	20
Abbildung 9: Ansicht des Messaufbaus zur Frischluftmessung von vorne. Zu erkennen sind das 49i und obenauf das Thermometer, sowie die Handpumpe des Dräger Messgeräts.	21
Abbildung 10: Ansicht des Messaufbaus von der Rückseite, zusätzlich zu erkennen sind der TCP/IP Anschluss, das Dräger Messröhrchen und der Eingangsfiler.	21
Abbildung 11: Aufbau mit Adsorber.....	21
Abbildung 12: Baselinemessung 1 vom 30.07.14, 4860 Seiten gedruckt.	22
Abbildung 13: Baselinemessung 2 am 07.08.14, 9590 Seiten gedruckt.	24
Abbildung 14: Baselinemessung 3 vom 11.08.14, 12600 Seiten gedruckt.	25
Abbildung 15: Baselinemessung 4 vom 12.06.14, 1778 Seiten gedruckt.	26
Abbildung 16: Graph zum Vergleich der Baselinemessungen.....	27
Abbildung 17: Graph über den Messverlauf der Minimalwertmessung vom 30.07.14.....	28
Abbildung 18: Graph der Maximalwertmessung vom 24.07.14, 38030 Seiten gedruckt.	29
Abbildung 19: Vergleich der Frischluftmesswerte am 29.07.14 in grafischer Form	30
Abbildung 20: Adsorbermessung 1, HSU-OSX-1, Partikelgröße 2-5 mm, Kugelform, 11240 Seiten.....	31
Abbildung 21: Adsorbermessung 2, HSU-OAX-2, Partikelgröße 3 mm, Stäbchenform, 19424 Seiten.	32
Abbildung 22: Adsorbermessung 3, HSU-OSX-3, Partikelgröße 1 mm, Kugelform, 10100 Seiten.....	33
Abbildung 23: Adsorbermessung 4, HSU-OAX-3, Partikelgröße 3 mm, Stäbchenform, 9760 Seiten. ..	34
Abbildung 24: Adsorbermessung 5, HSU-OAX-1, Partikelgröße 1 mm, Kugelform, 19000 Seiten	35
Abbildung 25: Adsorbermessung 6, HSU-OSX-2, Partikelgröße 1 mm, Kugelform, 14320 Seiten.....	36

8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der Verwendeten Adsorbentien	17
Tabelle 2: Übersicht der Messwerte zu Baselinemessung 1	23
Tabelle 3: Übersicht der Messwerte zur Baselinemessung 2.....	23
Tabelle 4: Übersicht der Messdaten zur Baselinemessung 3.....	25
Tabelle 5: Übersicht der Messdaten zur Baselinemessung 4.....	26
Tabelle 6: Übersicht der Messdaten zur Maximalwertmessung.....	29
Tabelle 7: Vergleich der Stundenmittelwerte an den einzelnen Standorten und die gemessene Temperatur an der HSU HH.....	30