

Die schwebende Ampulle

In der Lufthygiene verwendete Messmittel unterstehen der metrologischen Aufsicht durch METAS. Auch die offiziell durch Umweltschutzfachstellen erhobenen Messwerte müssen auf nationale Normale durch eine ununterbrochene Kette von Kalibrierungen über TransfERNormale rückverfolgbar sein. Die hier beschriebene Lösung für ein Primärnormal und anschließende Kalibrierkette bezieht sich auf eine ganze Klasse von Luftschadstoffen, die sich hochgradig verdünnt und mit starken zeitlichen und lokalen Schwankungen in der Atemluft befinden.

DIETER W. ZICKERT

Die Methode nutzt die Eigenschaft von Gasmolekülen aus, sich in der Faserstruktur von Polymeren zu lösen und einem Konzentrationsgefälle folgend durch den Feststoff zu wandern. Dies erlaubt die kontrollierte Abgabe von Gasmengen an eine sehr exakt definierte Testatmosphäre zur Kalibrierung von Immissionsmessgeräten. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt über eine Wägung eines Vorratsbehälters im Mikrogrammbereich unter weitgehendem Ausschluss von Störfaktoren aus der Umgebung. Dies gelingt durch Ankopplung des Wägegutes an die Mikrowaage über ein geregelttes Magnetfeld.

Hoch verdünnt und trotzdem schädlich

Mit «Immissionen» bezeichnen Luftreinhaltefachleute den Schmutz, der in der Atemluft feinst verteilt schwebt und sich allmählich auf der Vegetation, in den Gewässern und in unseren Lungen wieder absetzt. Es handelt sich dabei zum Teil um ätzende, hoch giftige oder krebserregende Substanzen, die trotz ihrer extremen Verdünnung die Umwelt und die Gesundheit der Bevölkerung zu schädigen vermögen. Das Umweltschutzgesetz [1] und die nachgeordnete Luftreinhalteverordnung [2] wollen die Belastung unseres Lebensraumes mit solchen Schadstoffen auf ein als tolerierbar angesehenes Mass reduzieren.

Eine typische Grösse für die Beschreibung der praktisch vorgefundenen Schadstoffkonzentrationen ist das Nanomol pro Mol (10^{-9} mol/mol) oder im Fachjargon auch das aus dem amerikanischen Sprachgebrauch entlehnte



1: Die Rückverfolgbarkeit von Immissionsmessgeräten erfordert einen erheblichen apparativen Aufwand. Hier wird ein tragbarer Permeationsofen (rechts) mit dem Laborstandard verglichen.

«part per billion» (ppb). Diese Konzentration liegt dann vor, wenn 1 mm³ des Schadstoffgases in 1 m³ Luft verteilt wird und somit etwa jedes milliardste Molekül der Atemluft ein Schadstoffmolekül der betrachteten Spezies ist. Solche Konzentrationen müssen nun nicht nur nachgewiesen, sondern auch mit einer entsprechend kleinen Unsicherheit gemessen werden. Mit hoch empfindlichen physikalischen Methoden lässt sich diese Aufgabe für sehr viele gasförmige Schadstoffe lösen.

Auch Immissionsmessgeräte müssen rückverfolgbar sein

Als Messmittel zur Überwachung der gesetzlich angestrebten Luftqualität eingesetzt, müssen Immissionsmess-

geräte den Mindestanforderungen an Richtigkeit und Genauigkeit genügen. Sie repräsentieren ja Stoffmengenmessgeräte, für welche die in [3] ausführlich dargelegten Qualitätsaspekte gelten. Die vom einzelnen Messgerät im Feld ausgehende Rückverfolgbarkeitskette von TransfERNormalen endet beim Primärnormal, das die höchste erreichbare Genauigkeitsstufe darstellt. Als nationale Metrologiebehörde stellt METAS das dem jeweiligen Messauftrag angepasste Primärnormal zur Verfügung und unterstützt die Anwender bei der sachgerechten Benützung der TransfERNormale. Diese Aufgabe ist auch in den bei [4] diskutierten Problembereich der Referenzmesssysteme in der Chemie und Biologie eingebettet.

Gasförmige Luftschadstoffe sind nun aber gerade deshalb so schädlich, weil sie chemisch derart reaktiv sind, dass sie lebende Zellen schädigen. Das bedeutet, dass die entsprechenden Moleküle mit anderen Molekülen sehr leicht reagieren und neue Verbindungen bilden. Damit verschwinden sie aber als untersuchte Spezies. Mit anderen Worten: Die meisten Luftschadstoffe sind gar nicht stabil als Referenzmaterial in den geforderten Konzentrationen zur Verfügung zu halten (Bild 1). Die für die Rückverfolgbarkeit notwendigen Kalibrierungen lassen sich nur mit Hilfe von ad hoc analysierten Gasgemischen ausführen. Besonders bei Primärnormalen sind diese Gasgemische oft sogar erst zum Zeitpunkt der Kalibrierung selbst herzustellen, um Effekte von Reaktionen und Zerfallsprozessen auszuschliessen. Das hier beschriebene Vorgehen eignet sich für eine spezielle Klasse von toxischen Beimengungen in der Atemluft, wie die so genannten VOC (siehe Kasten) und Stickoxide als Verbrennungsprodukte aus Motoren und Feuerungen.

Molekülketten dosieren Schadstoffmengen

Einige der wichtigsten Luftverunreinigungen sind als drei- oder mehratomige Moleküle in reiner Form unter relativ einfachen Bedingungen zu Flüssigkeiten kondensierbar. Das erleichtert die Herstellung und Handhabung der Reinsubstanz. Es erleichtert aber auch die dynamische Herstellung von Referenzgasgemischen extrem niedriger Konzentration, weil die Flüssigkeit auch wieder leicht zum Verdampfen gebracht werden kann. Die Permeabilität von Polymeren und Elastomeren für Gase liefert die notwendige Dosierungsmethode.

Gasmoleküle gehen zwar keine eigentliche chemische Verbindung mit den Kettenmolekülen der synthetischen Polymere ein, aber sie lösen sich in der Struktur ähnlich wie in einer Flüssigkeit. Solange ein Konzentrationsgefälle besteht, fließt auch ein Massestrom der betreffenden Spezies durch den Polymerkörper, beispiels-

PTFE Polytetrafluorethylen, ein homopolymerer, teilkristalliner* Thermoplast

$$\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ | & | \\ \text{--- C} & \text{--- C ---} \\ | & | \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$$

FEP Tetrafluorethylen – Perfluorpropylen, Copolymer, teilkristalliner* Thermoplast

$$\left[\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{F} & & \\ & & & & | & & \\ & & & & \text{--- C ---} & & \\ & & & & | & & \\ \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{--- C ---} & \text{F} & \\ | & | & | & | & | & & \\ \text{--- C} & \text{--- C ---} & \text{--- C ---} & \text{--- C ---} & \text{--- C ---} & \text{--- C ---} & \\ | & | & | & | & | & & \\ \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & & \end{array} \right]_n$$

*teilkristallin: höherer Ordnungszustand der fadenförmigen Makromoleküle, stellenweise in Längsrichtung gebündelt.

VOC Volatile Organic Compounds oder flüchtige organische Komponenten, z. B. Lösungsmittel und andere Hilfssubstanzen aus industriellen Prozessen

NxOy Alle Stickoxide aus Abgasen, zum Teil erst in der Atmosphäre durch Aufoxidation von NO durch Ozon und andere Sekundärreaktionen gebildete Schadstoffe.

z: Begriffe

weise eine Membran. Durch Wahl der Polymerart, der Membrandicke, der Geometrie und der Temperatur lassen sich fast beliebige, das heisst auch beliebig kleine Molekülströme stationär erzeugen, wenn die auf der nicht benetzten, gegenüberliegenden Seite der Membran ankommenden Gasmoleküle ständig durch einen Trägergasstrom weggeblasen werden.

Jetzt muss man nur noch wissen, wieviele Moleküle pro Zeiteinheit vom Trägergasstrom mitgenommen werden, um ein genau bekanntes Referenzgasgemisch extrem niedriger Konzentration der untersuchten Spezies zu erhalten. Damit lassen sich dann entsprechende Messgeräte kalibrieren. Auf dem Markt sind fertige Ampullen oder Mikroflaschen erhältlich, welche die gewünschte Reinsubstanz enthalten und mit einer passend gewählten Membran aus künstlichen Polymeren, meist eine Art Teflon, verschlossen sind (siehe Kasten).

Unter konstant gehaltenen Umgebungsbedingungen geben die Permeatoren pro Zeiteinheit immer dieselbe

Anzahl von Molekülen an den Trägergasstrom ab. Ihre so genannte Permeationsrate P ist ausschliesslich von der Temperatur T abhängig. Zu zwei verschiedenen Zeitpunkten t_1 und t_2 sind jeweils zwei verschiedene Massen m_1 und m_2 der Reinsubstanz in der Ampulle vorhanden. Deren Differenz ist durch die permeable Wand nach aussen in den Trägergasstrom gewandert:

$$P(T_0) = \frac{m_1 - m_2}{t_2 - t_1} \Bigg|_{T_0} \left[g \cdot s^{-1} \right] \quad 1$$

Die praktisch verwendete Einheit für die Permeationsrate $P(T_0)$ ist allerdings $[10^{-9} g \cdot min^{-1}]$. Das Zählen der Teilchen ist also durch eine Wägung im Mikrogrammbereich vorzunehmen. Man erkennt sogleich, dass diese Wägung in der Grössenordnung von einigen 10^3 Minuten oder von Tagen ablaufen wird.

Die Magnetschwebwaage macht's möglich

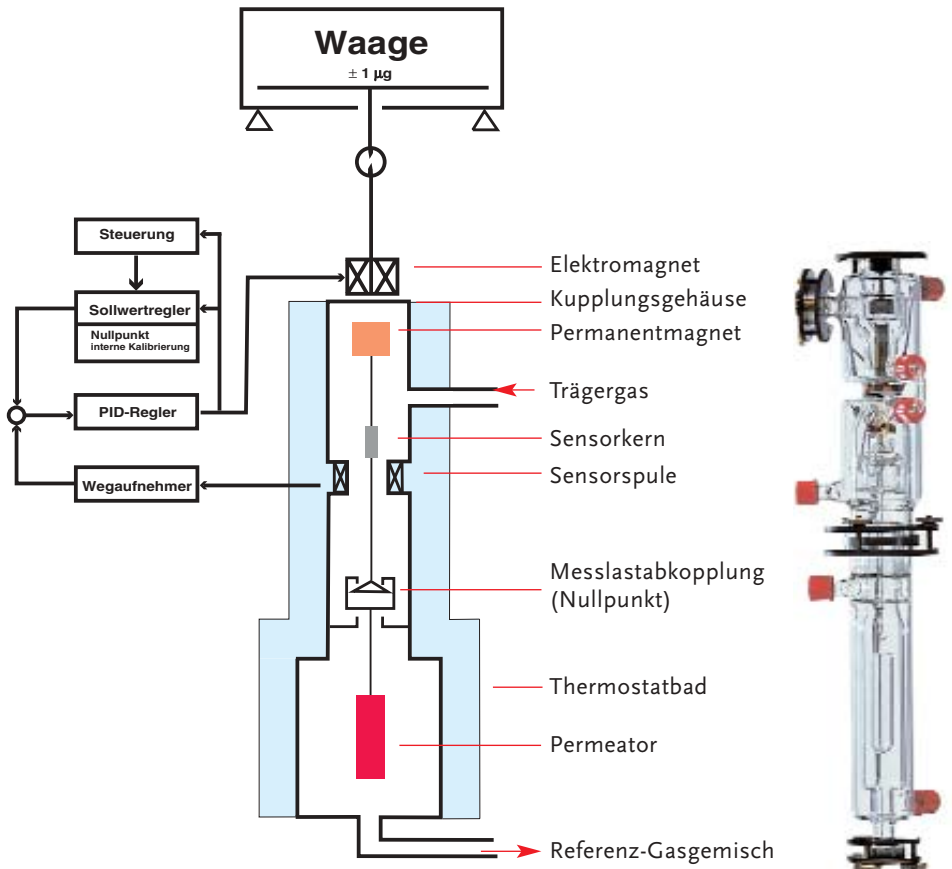
Die kommerziell erhältlichen Permeationseinheiten dienen schon seit

geraumer Zeit zur Kalibrierung von Immissionsmessgeräten. Die Permeatoren werden dabei zu Beginn und am Ende des Kalibriervorgangs gewogen. Die bei diesem Vorgang notwendigen Manipulationen und Umgebungseinflüsse stören jedoch oft derart, dass die für ein Primärnormal angestrebte Genauigkeit unerreichbar scheint. Frühe Versuche, die ganze Wägeeinrichtung in die hoch genau kontrollierte Testatmosphäre zu integrieren oder die Permeatoren magnetisch anzukoppeln, waren von geringem praktischen Erfolg gekrönt. Erst eine technisch brauchbare Magnetschwebewaage [5] löste dieses Problem.

Sie erlaubt es, Permeationseinheiten in einem von der umgebenden Atmosphäre unabhängigen, thermodynamisch völlig kontrollierten dynamischen Gasvolumen wirken zu lassen. Die auf die eigentliche Wägezelle noch Einfluss nehmenden Auftriebskräfte der Laboratmosphäre werden durch regelmässige interne, so genannt «auftriebsfreie» Kalibrierungen kompensiert. Dazu dienen zwei volumengleiche Kalibriergewichte sehr unterschiedlicher Masse.

Dank einer vollautomatischen Steuerung lässt sich jetzt die Masseabnahme des Permeators praktisch lückenlos über einen fast beliebig langen Zeitraum hinweg registrieren und damit auch kontrollieren. Störungen und fehlerhafte oder zerstörte Permeatoren sind rasch erkennbar, im Gegensatz zur Zweipunktbestimmung der Permeationsrate. Die grosse Zahl verwertbarer Messpunkte, typisch sind mehrere Hundert Gewichtsablesungen, reduziert die Streuung und verringert entsprechend die Messunsicherheit.

Direkte Eingriffe am Messsystem sind nur noch zur Beschickung der Einrichtung bzw. zur Entnahme des Permeators für andere Zwecke notwendig. Die durch den Permeator erzeugte Testatmosphäre kann auch direkt einem zu prüfenden Messgerät zugeführt und damit dessen Stabilität untersucht werden. Davon macht man bei Referenzmessgeräten für die Weitergabe der Masseinheit in die verschiedenen Anwenderlaboratorien Gebrauch. Die Permeatoren mit kalibrierter Permea-



3: Schema und Abbildung (rechts) der Magnetschwebekupplung (Bild Rubotherm).

tionsrate lassen sich auch selbst als Transfernormale einsetzen.

Ein Magnetfeld ersetzt den Aufhängehaken

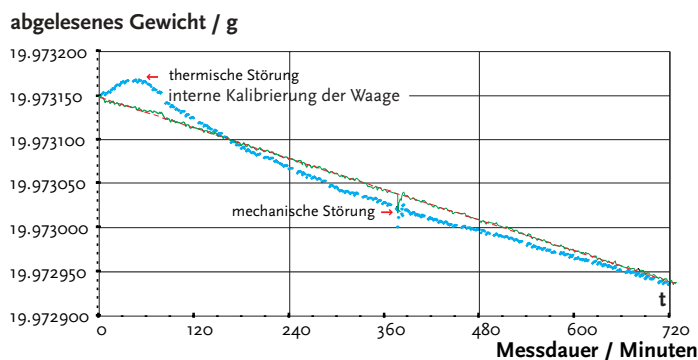
Als Waage dient ein Mikrokomparator mit einer Auflösung von 1 µg und einem Nutzbereich bis 30 g. An seiner Waagschale ist ein Elektromagnet aufgehängt, dessen Erregerstrom durch zwei kaum sichtbare Platindrähte kräftefrei zugeführt wird. In Bild 3 ist ein zweckentsprechend ausgeformter und in Glas gekapselter Permanentmagnet erkennbar. Dieser befindet sich zusammen mit weiteren aus Glas gefertigten Kupplungselementen in einer der eigentlichen Permeationszelle vorgelagerten gläsernen Kupplungskammer. Beide Zellen sind über einen Glasmantel auf die gewünschte Permeationstemperatur thermostatisiert.

Eine aussen angebrachte Spule detektiert die geometrische Lage des Permanentmagneten. Deren Signal beeinflusst den Erregerstrom des oben erwähnten Elektromagneten derart, dass dieser die Bewegung des in Schwebelage gehaltenen Permanentmagneten infolge einer Massenverände-

rung der Last neutralisiert. Das Eigengewicht des Schwebemagneten ist kompensiert, so dass der gesamte Messbereich der Waage für die angehängte Nutzlast, also den Permeator bzw. die «schwebende Ampulle», zur Verfügung steht.

Instabilitäten methodisch korrigiert

Der Mikrokomparator selbst hat eine eigene, bauartbedingte und nicht vorhersehbare Drift. Damit diese nicht das Resultat verfälscht, wird sie in Form einer aktuellen Nullpunktdrift laufend berücksichtigt. Dazu wird in kurzen Abständen die Nutzlast auf eine feste Ablage gesenkt, die Nullpunktlage des Schwebemagneten registriert und zur rechnerischen Korrektur des abgelesenen Nutzlastgewichtes herangezogen. Nach dieser Korrektur zeigt sich die Permeationsrate nach Gleichung 1 direkt als Steigungsbetrag der streng linearen Gewichtsabnahme des Permeators über die Zeit oder der durch die abgelesenen Werte gelegten linearen Regression. Erkennbare Abweichungen von der Linearität lassen Beeinträchtigungen der Permeatorqualität durch



4: Bestimmung der Permeationsrate. Hier als Demonstration der Wirkung einer Driftkorrektur auf provozierte Störungen. Lineare Regression: $y = (-0.000000290x + 19.973148) / g$. Permeationsrate = $290 \times 10^{-9} / g \text{ min}^{-1}$.

ungünstige Lagerbedingungen oder Fabrikationsmängel vermuten.

Bei einwandfreien Permeatoren, zum Beispiel für NO_2 , beträgt die einfache Streuung der Messwerte um die Regressionsgerade weniger als 0.05 ng pro Minute in der Praxis. Diagramm 4 demonstriert die Wirkung der Driftkorrektur auf bewusst provozierte starke Störungen des Messvorgangs durch thermisch und mechanisch herbeigeführte Instabilitäten, wie sie bei Routinearbeiten niemals auftreten. Die regelmäßigen kurzen Unterbrüche des Ablesevorgangs (blaue Kurve) entstehen durch die automatisch ausgelösten internen auftriebsfreien Kalibrierungen des Komparators.

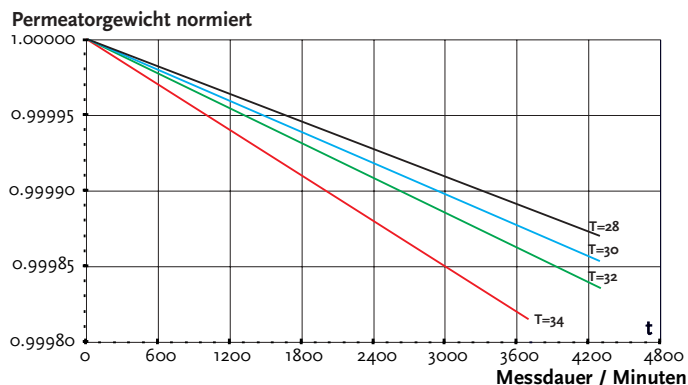
Die Software erlaubt die freie Wahl des zeitlichen Ablaufs jeder Messreihe zur optimalen Anpassung an die jeweils vorliegende Aufgabe. Diagramm 5 zeigt als Beispiel die bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Registrierungen der Gewichtsabnahme eines NO_2 -Permeators. Die Normierung erfolgte zur besseren Übersichtbarkeit.

Vom Primärnormal zur Messstation

Die Permeationsrate ist eine nichtlineare Funktion der Temperatur. Sie folgt im wesentlichen der Gleichung von Fick

$$\ln P(T) = u \cdot T - v \quad 2$$

u und v sind sowohl vom Material wie auch von der Geometrie des aktuellen Permeators abhängig. In ge-



5: Bestimmung der Permeationsrate $P(T)$ aus der kontinuierlichen Gewichtsabnahme. Beispiel einer Messung mit NO_2 -Permeator.

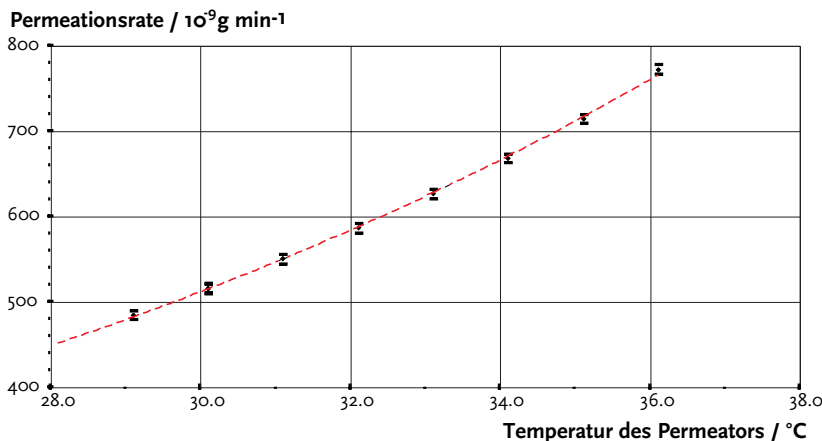
wisser Weise können auch die Vorbehandlung und die Lagerbedingungen diese Größen dauerhaft beeinflussen. Extreme Temperaturen verändern die molekulare Struktur der FEP- oder PTFE-Membranen, mechanische Deformationen bewirken dauerhafte Defekte. Bei durchlöchernten Membranen infolge chemischer Reaktionen degeneriert die Permeation in den Vorgang der Diffusion (Gesetz von Knudsen); neben der Temperatur werden dann auch andere Einflussparameter wirksam.

Experimentell ermittelte Permeationsraten bei verschiedenen Temperaturen innerhalb des jeweils adäquaten Bereichs lassen sich durch eine exponentielle Funktion darstellen und die Parameter u und v abschätzen (Diagramm 6). So ist ein individueller Permeator vorerst vollständig beschrieben [6]. Zur Weitergabe des Normalwertes müssen die Trägergaströme [$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$] bei der Verwendung der Quelle in Permea-

tionsöfen genau bekannt sein, um die entsprechenden Konzentrationen berechnen zu können. Damit lassen sich dann Messgeräte kalibrieren und der Permeator selbst dient als Transfornormal. Allerdings muss dann seine Langzeitstabilität bekannt sein oder er wird unmittelbar vor oder nach seiner eigenen Kalibrierung im Primärnormal weiter verwendet.

Kommerzielle Permeatoren sind typische Vertreter von «Verbrauchsnormalen» mit beschränkter Lebensdauer. Sie verbrauchen sich selbst während den oft langen Lagerperioden bei reduzierter Temperatur und während des Transports. Der Permeationsvorgang lässt sich nicht einfach abschalten, sondern höchstens durch Abkühlung reduzieren.

Die Referenzmessgeräte sind sowohl beim Primärnormal direkt oder über ein Sekundärnormal (Permeationsofen) indirekt kalibrierbar. Sie dienen dann als Vergleichsstandard für



6: Beispiel für die Kalibrierung eines Permeators zur Weiterverwendung als Transfornormal: Resultat einer ganzen Messreihe.

Referenzgasgemische in Druckzylindern, deren Inhalt zum gewünschten Zeitpunkt analysierbar ist. Solche Zylinder sind als Transfornormale leichter handhabbar und auch robuster [7]. Tatsache bleibt, dass jedes Zwischenglied in der Kalibrierkette die letztlich erreichte Messunsicherheit vergrößert. Der im Einzelfall einzuschlagende Weg sollte auch hier durch die praktische Maxime vorgegeben sein: «Nicht so genau wie möglich, sondern so genau wie nötig».

Referenzen

[1] Bundesgesetz vom 7. Oktober 1983 über den Umweltschutz (SR 814.01, Umweltschutzgesetz, USG);
Loi fédérale du 7 octobre 1983 sur la protection de l'environnement (RS 814.01, loi sur la protection de l'environnement, LPE);

L'ampoule en suspension

Les instruments de mesure utilisés pour le contrôle de la qualité de l'air par les organismes officiels sont également soumis à la surveillance métrologique par METAS. Les valeurs relevées par de tels instruments doivent être rattachées aux étalons nationaux par une chaîne ininterrompue d'étalonnages effectués par des étalons de transfert.

La solution présentée pour un étalon primaire et la chaîne d'étalonnage qui suit est valable pour toute une classe de polluants gazeux se trouvant dans l'air ambiant sous forme extrêmement diluée et ayant de fortes variations dans le temps. Elle utilise la propriété des molécules gazeuses de se dissoudre dans la structure fibreuse des polymères et de migrer à travers le solide en suivant un gradient de concentration. Le débit contrôlable de quantité de matière gazeuse dans une atmosphère parfaitement définie permet l'étalonnage des appareils mesureurs d'immissions. La détermination de la concentration se fait par le pesage du tube à perméation qui sert de source pour le gaz en question. Le pesage est effectué dans le domaine du microgramme par couplage magnétique entre la balance et le tube. Cette technique permet largement d'éliminer les facteurs de perturbation dus à l'environnement.

Legge federale del 7 ottobre 1983 sulla protezione dell'ambiente (RS 814.01, legge sulla protezione dell'ambiente, LPAmb)

[2] Luftreinhalteverordnung vom 16. Dezember 1985 (SR 814.318.142.1, LRV) Ordonnance du 16 décembre 1985 sur la protection de l'air (RS 814.318.142.1, OPair)

Ordinanza del 16 dicembre 1985 contro l'inquinamento atmosferico (RS 814.318.142.1, OIAI)

[3] Hanspeter Haerri: *Rückverfolgbarkeit und Messunsicherheit in der analytischen Chemie*, metINFO, Vol. 8, N° 2/2001, S. 9 ff.

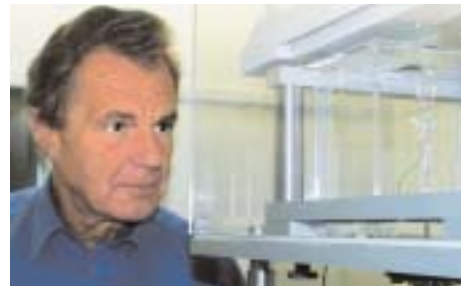
[4] Ulrich Feller, Helene Felber: *Referenzsysteme in Chemie und Biochemie*, metINFO Vol. 9, N° 3/2002, S. 4 ff.

[5] Rubotherm GmbH, Universitätsstrasse 142, D-44799 Bochum, www.rubotherm.de

[6] D. W. Zickert, M. Quintilii, METAS: *Etalons de mélanges de gaz: la base réalisée par gravimétrie dynamique*, Actes de Conférence, 10^{ème}

Congr. Int. de Métrologie 2001, St. Louis, France.

[7] M. Quintilii, D. W. Zickert, METAS: *Etalons de mélanges de gaz: diffusion de valeurs-étalons avec la méthode par perméation*, Actes de conférence, 10^{ème} Congr. Int. de Métrologie 2001, St. Louis, France.



Dieter W. Zickert, METAS, Dr. rer. nat., Stv. Chef der Sektion Analytische Chemie, Tel. +41 31 32 33 383, dieter.zickert@metas.ch

L'ampolla in sospensione

Gli strumenti di misurazione utilizzati per il controllo della qualità dell'aria sottostanno alla vigilanza metrologica del METAS. Le misurazioni eseguite dagli uffici della protezione dell'aria devono essere riferibili a campioni nazionali attraverso una catena ininterrotta di tarature effettuate con campioni di trasferimento.

La soluzione presentata per un campione primario e la serie di tarature che segue, vale per tutta una categoria di inquinanti atmosferici che sono presenti nell'aria in forma estremamente diluita e che sono soggetti a forti variazioni temporanee e locali. Il metodo sfrutta la proprietà delle molecole di gas di dissolversi nella struttura fibrosa dei polimeri e di migrare attraverso il solido seguendo il gradiente di concentrazione. La portata controllabile delle quantità di sostanza gassosa in un'atmosfera perfettamente definita permette la taratura di strumenti che misurano le immissioni. La concentrazione è determinata mediante pesatura del recipiente che serve da fonte del gas in questione. La pesatura è effettuata nell'ambito del microgrammo sospendendo il recipiente in un campo magnetico. Questa tecnica consente di eliminare in larga misura i fattori di disturbo prodotti dall'ambiente.

The Hovering Ampoule

The measurement instruments used by public authorities for the control of the air quality are objects of the metrological activities of METAS: the pollution values reported by environmental protection agencies have to be traceable to primary standards by an unbroken chain of calibrations.

The primary standard discussed here and the following calibration chain are applicable for a whole class of noxious gaseous substances. As pollutants in ambient air, they are present in very low concentrations and are subject to strong temporal and local variations. The measurement principle is based on the fact that gases dissolve in the molecular structure of polymers and migrate under a concentration gradient. The controlled release of known minute quantities of gaseous substances into the flow of a well defined carrier gas results in an in situ produced standard gas mixture. It allows the calibration of immission measurement instruments. The concentration of the test substance is determined by continuous weighing of a magnetically suspended small storage recipient. The mass transfer rate is in the range of nanograms per minute. The use of a magnetic suspension balance largely eliminates perturbations caused by manipulation and environmental influences.