



Titel / Titre / Title <b>Rückhalteeffizienz von Null-Lufteinheiten</b>	Bericht / Rapport / Report <b>2007_230_608</b>
Verfasser / Auteur(s) / Author(s) D. Schwaller, Dr. H.-P. Haerri	Datum / Date 15. Mai 2007
Empfänger / Destinataires / Addressees Sz, Fl, Ri, Anha, Ni, Qu, Aa, Luftreinhaltefachstellen, Gerätehersteller	Beilage(n) / Annexe(s) / Enclosure(s)
<p>Zusammenfassung / Résumé / Summary</p> <p>Die Rückverfolgbarkeit der Ergebnisse aus Immissionsmessungen auf nationale Normale (z.B. des METAS) muss gemäss der Immissionsmessempfehlung gewährleistet sein. Während diese heute durch die Weitergabe von Referenzen zur Justierung der Spanne weitgehend realisiert ist, sind die Anwender bei der Justierung des Nullpunktes grösstenteils auf sich selber, resp. ihre Null-Lufteinheit angewiesen. Dieser Bericht fasst die am METAS durchgeführten Grundlagenarbeiten zusammen und will die Diskussion zum Thema Null-Lufteinheit eröffnen.</p> <p>Die Auswahl an Null-Lufteinheiten ist so vielfältig wie deren Anwendungen. Aus diesem Grunde wurden in dieser Arbeit neben drei häufig eingesetzten Null-Lufteinheiten, auch einzelne Filterelemente aus Null-Lufteinheiten geprüft. Die Stoffmengenanteile an Störgasen wurden möglichst praxisnah gewählt; sie entsprechen den maximalen Stoffmengenanteilen bei Messstationen. Die geprüften Null-Lufteinheiten bzw. deren Module zeigen die folgenden Rückhalteeffizienten:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Die Schadstoffgase SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO und NO<sub>2</sub> werden im untersuchten Bereich vollständig zurückgehalten. Bei diesen Störgasen sind bei der Justierung des Nullpunktes wenige bis keine Probleme zu erwarten.</li> <li>• Die aromatischen Schadstoffgase BTX werden grösstenteils effizient zurückgehalten. Die Rückhalteeffizienz zeigt eine starke Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt des verwendeten Purafil-Filterelementes.</li> <li>• Aufgrund der grossen Reaktivität und anspruchsvollen Bestimmung von NH<sub>3</sub> ist keine abschliessende Beurteilung der Effizienz der geprüften Komponenten und Einheiten möglich.</li> <li>• Problematischer erweisen sich die folgenden Störgase aus verschiedenen Gründen: <ul style="list-style-type: none"> <li>○ H<sub>2</sub>O (grosser Einfluss der Trocknungsmethode)</li> <li>○ CO<sub>2</sub> (kann sogar eine Anreicherung des CO<sub>2</sub>-Stoffmengenanteils geben)</li> <li>○ CH<sub>4</sub> (wird oft nicht zurückgehalten)</li> <li>○ CO (Akkumulation in Aktivkohle).</li> </ul> </li> </ul> <p>Eine generelle Empfehlung für die ideale Null-Lufteinheit kann nicht gegeben werden, weil die damit betriebenen Referenzgeräte unterschiedliche Anforderungen haben. Sind jedoch einzelne Störgase bekannt, können die entsprechenden Module zu einer effizienten Null-Lufteinheit kombiniert werden. METAS hat die nötigen Messmöglichkeiten geschaffen, um Null-Lufteinheiten auf die in diesem Bericht erwähnten Gase überprüfen zu können. Prüfmethode für weitere Gase können nach Absprache erarbeitet werden.</p>	
Sektion, Bereich / Section, Ressort / Section, Field  Analytische Chemie	Unterschrift Sektions- oder Bereichsleiter / Signature du chef de section ou de ressort / Signature head of section or field  sig. Hanspeter Andres
<p>Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor. Es ist ohne schriftliche Bewilligung nicht gestattet, den Bericht zu kopieren oder zu vervielfältigen, Dritten zur Verfügung zu stellen oder zu Werbezwecken zu verwenden. Zuwiderhandlungen können zivil- und strafrechtlich geahndet werden.</p> <p><i>Nous nous réservons tous les droits sur ce rapport. Il n'est permis ni de le copier, ni de le reproduire, ni de le mettre à disposition à des tierces personnes, ni de l'utiliser à des fins publicitaires sans notre autorisation écrite. Toute infraction sera poursuivie par voie civile et pénale.</i></p> <p>For this report we reserve us all rights. It is forbidden without a written permission to copy or to duplicate this report, to leave it to third parties or to use it for public relation. Violations may be persued under civil and penal law.</p>	

# Rückhalteeffizienz von Null-Lufteinheiten

## Inhaltsverzeichnis:

1	Liste der verwendeten Abkürzungen .....	2
2	Einsatz und Zweck der Null-Lufteinheiten .....	3
3	Umfang der Untersuchungen.....	3
4	Angabe der Nachweisgrenzen (NG).....	3
5	Rückhalte- und Filtereffizienz, Reststoffmengenanteil .....	3
6	Bestandteile einer Null-Lufteinheit .....	3
6.1	Entfeuchtungsmodul.....	4
6.2	Konverter .....	4
6.3	Purafil .....	4
6.4	Aktivkohle .....	4
6.5	Partikelfilter .....	4
7	Matrix .....	4
8	Messaufbau .....	4
8.1	Analysengeräte.....	4
8.1.1	Massenspektrometer.....	4
8.1.2	Infrarot (IR) Messgerät .....	5
8.1.3	Feuchtemessgerät .....	5
8.1.4	Ozonmessgerät.....	5
8.2	Konverter .....	5
8.3	Purafil .....	5
8.4	Aktivkohle .....	6
8.5	Komplette Null-Lufteinheiten .....	6
8.6	Partikelfilter .....	6
9	Resultate .....	7
9.1	H <sub>2</sub> O .....	7
9.2	SO <sub>2</sub> .....	7
9.3	NH <sub>3</sub> .....	7
9.4	CO <sub>2</sub> .....	8
9.5	NO .....	8
9.6	NO <sub>2</sub> .....	9
9.7	CH <sub>4</sub> .....	9
9.8	Ozon .....	9
9.9	CO .....	10
9.10	Benzol.....	10
9.11	Toluol.....	11
9.12	o-Xylol.....	11
10	Schlussfolgerung und Diskussion.....	11
11	Referenzen .....	12

## 1 Liste der verwendeten Abkürzungen

bar abs.	bar absolut
bar rel.	bar relativ
BTX	Benzol, Toluol, Xylole (ortho-, meta-, para-)
CH <sub>4</sub>	Methan
CO	Kohlenmonoxyd
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxyd
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
IMR-MS	Ionen-Molekülreaktions-Massenspektrometer
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
NO	Stickstoffmonoxyd
NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxyd
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
O <sub>3</sub>	Ozon
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxyd
SO <sub>3</sub>	Schwefeltrioxyd
TP in °C	Taupunkt in °C (Messgrösse, kann umgerechnet werden in relative Feuchte)

## 2 Einsatz und Zweck der Null-Lufteinheiten

Der Einsatz von Null-Lufteinheiten ist sehr vielfältig. Wir beschränken uns in diesem Bericht auf deren Einsatz im Immissionsbereich. Leider gibt es auch im Immissionsbereich keine "genormte Einheit". Die Null-Lufteinheiten sind auf einzelne Anwendungen optimiert; von Hersteller zu Hersteller unterschiedlich oder für den Einsatz für mehrere Verbraucher konzipiert.

- Unter Null-Luft verstehen wir:  
Null-Luft enthält keine signifikant nachweisbaren Stoffe, die das Messergebnis verfälschen und nicht ausreichend rechnerisch korrigiert werden können.

Die geprüften Null-Lufteinheiten werden in diesem Bericht anonym mit den Bezeichnungen "A", "B", und "C" aufgeführt.

## 3 Umfang der Untersuchungen

Die Filtereffizienz und Reststoffmengenanteile wurden von jedem binären Stoffgemisch einzeln und nicht als Multistoff-Gemisch bestimmt, wie es z.B. in Aussenluft unter echten Betriebsbedingungen vorliegen kann. Die Ausnahme bilden Benzol, Toluol und o-Xylol, welche als quaternäre Mischung aufgegeben wurden. Bei Stoffkombinationen ist zu erwarten, dass die Rückhalteeffizienzen tendenziell kleiner und die Reststoffmengenanteile grösser ausfallen. Bei SO<sub>2</sub> wurde die mögliche Bildung von SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei NO von NO<sub>2</sub> und bei NO<sub>2</sub> von NO berücksichtigt. Bei allen anderen Analyten hätte die Untersuchung über die Bildung neuer Komponenten den Umfang dieser Arbeit jedoch überschritten.

## 4 Angabe der Nachweisgrenzen (NG)

Die Nachweisgrenzen wurden für diese Messungen vereinfacht aus einer Zweipunktkalibrierung (Signale der Prüfgasmischung und des Verdünnungsgases) berechnet [1]. Es handelt sich hier um eine erste vergleichende Untersuchung von Null-Lufteinheiten und Elementen. Mit längeren Konditionier-, Mess- und Auswertzeiten, sowie selber kalibrierten Gasgemischen können die Messunsicherheiten für die Stoffmengenbestimmung angegeben und die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für ausgewählte Stoffe verkleinert werden.

## 5 Rückhalte- und Filtereffizienz, Reststoffmengenanteil

Die Rückhalteeffizienz (RE) gibt den zurückgehaltenen Anteil eines Stoffes in einer Null-Lufteinheit oder einem Filterelement in Prozent an:

$$RE = 100 * \frac{x_B(E) - x_B(A)}{x_B(E)}$$

$x_B(E)$ : Stoffmengenanteil des Stoffs B am Eingang  
 $x_B(A)$ : Stoffmengenanteil des Stoffs B am Ausgang,  
Reststoffmengenanteil des Stoffes B

Wir weisen darauf hin, dass die angegebenen Reststoffmengenanteile, ausser bei BTX und verschiedenen Wassergehalten, jeweils nur für einen Analyten gelten. Die Reststoffmengenanteile bei gleichzeitiger Anwesenheit von weiteren Stoffen wurden nicht untersucht.

## 6 Bestandteile einer Null-Lufteinheit

Je nachdem, für welchen Messaufbau die Null-Lufteinheit konzipiert ist, werden verschiedene Filtermodule nacheinander eingebaut. Im Wesentlichen hat man es jedoch mit den folgenden Modulen zu tun:

## 6.1 Entfeuchtungsmodul

Es werden verschiedene Systeme zur Lufttrocknung eingesetzt:

- Aktive Entfeuchtung bereits im Kompressor durch Abführen von Kondensatwasser
- Einsatz von Silicagel-Patronen
- Einsatz von Entfeuchtungssystemen basierend auf dem Molekularsieb-Prinzip

## 6.2 Konverter

In den am häufigsten eingesetzten Null-Lufteinheiten werden thermische Konverter eingesetzt, in denen organische Substanzen und CO bei hohen Temperaturen durch Metallkatalysatoren oxidiert werden, im Wesentlichen zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O.

## 6.3 Purafil

Die Filterwirkung von Purafil basiert auf der Absorption, Adsorption und der chemischen Reaktion mit Kaliumpermanganat. Je nach Einsatz gibt es verschiedene Qualitäten, auch Mischungen mit Aktivkohle. Für die Untersuchungen haben wir uns auf die am meisten eingesetzte Qualität, das Purafil Medium, beschränkt.

## 6.4 Aktivkohle

Auch hier sind verschiedene Qualitäten im Einsatz. Wir haben für die Untersuchungen Aktivkohle aus Kokosnüssen eingesetzt.

## 6.5 Partikelfilter

Zum Schutz der Messgeräte und als Vorbeugung von Falschmessungen werden am Ausgang der Null-Lufteinheit evtl. vorhandene Partikel im Gas mit einem 0.5 µm Metall-Frittenfilter zurückgehalten.

# 7 Matrix

Wenn immer möglich wurde versucht, praxisnahe Bedingungen zu simulieren: Diverse Luftfremdstoffe wurden in synthetische Luft beigemischt und mit 2.8 bar rel. Betriebsdruck auf die einzelnen Komponenten geleitet. Die Stoffmengenanteile entsprachen möglichst „worst case“ Bedingungen, wie sie in Aussenluft vorkommen können oder durch Verdünnung von stabilen Referenzgasgemischen erreicht und mit den analytischen Methoden nachgewiesen werden können. Synthetische Luft wurde deshalb verwendet, weil der Konverter für die Oxidation Sauerstoff benötigt. Für SO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> musste, bedingt durch die Messmethode des IMR-MS, jedoch mit Stickstoff verdünnt werden.

# 8 Messaufbau

## 8.1 Analysengeräte

### 8.1.1 Massenspektrometer

Mit dem Ionen-Molekülreaktions-Massenspektrometer (IMR-MS) identifiziert und quantifiziert METAS Spuren von verschiedenen Analyt- und Fremdgasen im Spurenbereich. Die IMR-MS-Methode bietet Lösungen bei folgenden Problemen:

- Fremdstoffe in Gasgemischnormalen und -proben;
- Restanteile von Analyten und Fremdstoffen in Nullgasen;
- Querempfindlichkeiten von Gasanalysatoren auf andere Komponenten;
- Kontaminationen durch Leitungssysteme und Zusatzgeräte;
- unterschiedliche Isotopenhäufigkeiten von Analyten in Proben und Normalen.

Die IMR-MS-Methode ist vielseitig einsetzbar: Mit wenigen Ausnahmen können Art und Mengenanteile von Gasen und flüchtigen Komponenten mit relativen Atommassen ( $A_r$ ) im Bereich von 9 bis 500 Atommassen bestimmt werden. [2]

Die meisten verwendeten Prüfgasmischungen wurden aus Gemischen mit grösseren Stoffmengenanteilen durch Verdünnung mit synthetischer Luft (80% N<sub>2</sub> / 20% O<sub>2</sub>) hergestellt. Die Validierungen wurden für die vorliegenden Untersuchungen mit einer Zweipunktkalibrierung mit den Prüfgasmischungen und dem Matrixgas durchgeführt.

Die Angabe der Luftbestandteile und Gasmengenanteile ist, wenn nicht anders vermerkt, in Stoffmengenanteilen parts per billion (ppb) oder parts per million (ppm). 1 ppb = 1 ppb mol = 10<sup>-9</sup> mol/mol; 1 ppm = 1 ppm mol = 10<sup>-6</sup> mol/mol.

#### 8.1.2 Infrarot (IR) Messgerät

Bedingt durch die Methode des IMR-MS kann CO in N<sub>2</sub> und synthetischer Luft nicht in den notwendigen, tiefen Stoffmengenanteilen bestimmt werden. Deshalb wurde für die CO-Untersuchungen ein speziell für tiefe CO- Stoffmengenanteile entwickeltes, nicht dispersives, IR-Messgerät eingesetzt, das gemäss Herstellerangaben eine Nachweisgrenze von 20 ppb in N<sub>2</sub> oder synthetischer Luft aufweist. [3]

#### 8.1.3 Feuchtemessgerät

Das mobile Feuchtemessgerät mit einem Aluminiumoxyd-Messkopf erlaubt Feuchtebestimmungen bis zu einem Taupunkt von -75°C. [4]

#### 8.1.4 Ozonmessgerät

Das eingesetzte Ozonmessgerät ist ein METAS-Transfornormal. Es besteht aus einem Ozongenerator und einem mit dem Ozonprimärnormal kalibrierten UV-Photometer mit zwei Messzellen. [5]

## 8.2 Konverter

Die Konverter von "A" und "B" wurden aus den Geräten ausgebaut und einzeln betrieben mit einem Betriebsdruck von 2.8 bar rel. und einem Durchfluss von 3 l/min.

"A": Eingang: Direkt am Konverter.

Ausgang: Nach Kupfer-Kühlspirale ca. 1 m und Balston-Filter 92-810.

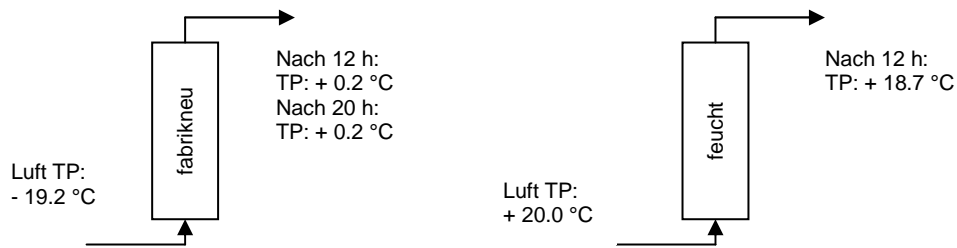
"B": Eingang: Direkt am Konverter.

Ausgang: Nach Inox-Kühlspirale, ca. 1 m.

Der Konverter "C" konnte nicht aus der Null-Lufteinheit ausgebaut werden.

## 8.3 Purafil

Material Purafil-Patronen	Plexiglasrohre, METAS-Eigenbau
Betriebsdruck	2.8 bar rel.
Durchfluss	3 l/min
Füllgewichte	Patrone 1 trocken: 435 g, Patrone 2 feucht: 397 g



Beobachtung: Purafil hat eine enorme Kapazität Feuchtigkeit zu binden: Fabrikneues Purafil (rel. feucht geliefert) eingefüllt und mit 3 l/min Luft (TP: - 19.2 °C) konditioniert ergibt am Ausgang nach 12 Stunden einen TP: 0.2 °C, nach 20 Stunden immer noch einen TP: 0.2 °C.

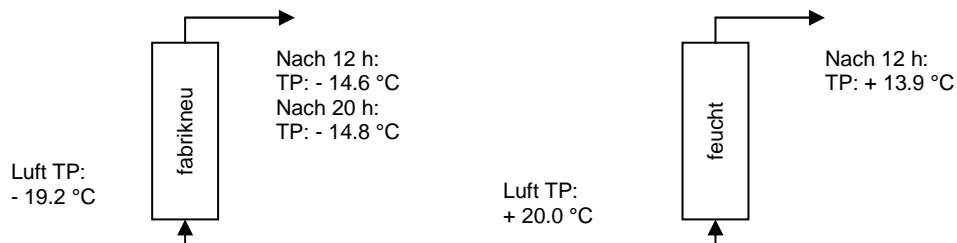
#### 8.4 Aktivkohle

Material Aktivkohle-Patronen Plexiglasrohre, METAS-Eigenbau

Betriebsdruck 2.8 bar rel.

Durchfluss 3 l/min

Füllgewichte Patrone 1 trocken: 214 g, Patrone 2 feucht: 224 g



Beobachtung: Aktivkohle hat geringe Kapazität, Feuchtigkeit zu binden: Fabrikneue Aktivkohle (rel. trocken geliefert) eingefüllt und mit 3 l/min Luft (TP: - 19.2 °C) konditioniert: Nach 12 Stunden TP: - 14.6 °C, nach 20 Stunden TP: - 14.8 °C.

#### 8.5 Komplette Null-Lufteinheiten

Die Null-Lufteinheiten "A", "B" und "C" wurden bei 2.8 bar rel. Eingangsdruck und einem Durchfluss von ca. 3 l/min. betrieben. Die drei getesteten Null-Lufteinheiten bestehen alle aus den Komponenten Konverter, Purafil und Aktivkohle.

"A": Bestehend aus Kompressor, Konverter, Purafil und Aktivkohle. Relativ alte Null-Lufteinheit, jedoch mit sehr wenigen Betriebsstunden.

"B": Bestehend aus gebrauchtem Konverter und neuem Purafil und neuer Aktivkohle. Zum Betrieb wird ein externer Kompressor benötigt.

"C": Neugerät: Für den Standardbetrieb ist ein Eingangsdruck von 4.5 bar rel. einer externen Quelle vorgesehen. Aus messtechnischen Gründen können an der METAS-Prüfeinrichtung Null-Lufteinheiten bei max. 3 bar rel. getestet werden. Die leuchtenden Warnlampen und dadurch fehlende Gastrocknung wurden bei den Tests ignoriert, da sowieso mit trockenem Gas gearbeitet wird.

Bemerkung: Die Wahl der Luftquelle (Kompressor) ist für die Versuche nicht relevant, da für alle Messungen die Null-Lufteinheiten direkt mit den auf die gewünschten Stoffmengenanteilen verdünnten Referenzgasen betrieben werden.

#### 8.6 Partikelfilter

Am Ausgang jeder zu prüfenden Komponente wurde ein 0.5 µm Partikelfilter eingesetzt.

## 9 Resultate

### 9.1 H<sub>2</sub>O

Quelle	Bemerkungen	Taupunkt in °C
"A"	Mit eigenem Kompressor, ohne zusätzliche Trocknung	-2.8
"B"	Betrieb mit METAS-Kompressor mit TP: -19.2 °C	-19.2
"C"	Luftquelle: METAS Kompressor mit TP: -19.2 °C, Trocknung mit 2 Adsorptions-Trocknern in Stahlpatronen im Wechsel	-40.8

Weitere Feuchtigkeitsmessungen als Vergleich:

Quelle	Bemerkungen	Taupunkt in °C
Raumluft	Klimatisierter Raum	4.0
Alte METAS Null-Lufteinheit zu Versuchszwecken	Eigene Pumpe, Trocknung mit Silicagel-Patronen	-0.1
METAS-Kompressor	Atlas Copco SF2	-19.2
METAS Ozon-Null-Luft	Luft vom METAS-Kompressor mit TP: -19.2 °C, Null-Lufteinheit mit Drypoint-Trocknungseinheit	-27.4

### 9.2 SO<sub>2</sub>

Stoffmengenanteil der aufgebrauchten Prüfgasmischung : 50 ppb SO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>.

Restanteile von SO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> nach Durchgang durch das entsprechende Filterelement, resp. die entsprechende Null-Lufteinheit:

Konverter "A"	Konverter "B"	Purafil trocken	Purafil feucht	Aktivkohle trocken	Aktivkohle feucht
< 0.35 ppb	< 0.35 ppb	< 0.35 ppb	< 0.35 ppb	0.37 ppb	< 0.35 ppb

"A"	"B"	"C"
0.61 ppb	< 0.35 ppb	0.77 ppb

Nachweisgrenze SO<sub>2</sub>: Bei Berücksichtigung Drift während der Messungen max. 0.35 ppb

- Es konnte keine Umwandlung von SO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nachgewiesen werden.
- Es konnte keine Umwandlung von SO<sub>2</sub> in SO<sub>3</sub> nachgewiesen werden.
- Auch nach 3 Stunden Aufgabe von 50 ppb SO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> konnte keine signifikante Veränderung der Rückhalteeffizienz bei der Null-Lufteinheit "C" festgestellt werden.

Bemerkung: Aufgrund der verwendeten Matrix N<sub>2</sub> wird nicht erwartet, dass SO<sub>2</sub> in den katalytischen Konvertern oxidiert wird. Mit synthetischer Luft oder Umgebungsluft ist die Oxidation von SO<sub>2</sub> jedoch möglich. In den vorliegenden Untersuchungen wurde dies jedoch nicht geprüft.

### 9.3 NH<sub>3</sub>

Beobachtungen zur Bestimmung von NH<sub>3</sub>:

- NH<sub>3</sub> ist äusserst reaktiv, besonders bei Anwesenheit von Feuchtigkeit bis in den Spurenbereich.
- Extrem lange Einstellzeiten sind abzuwarten. Sogar in der absolut trocken betrieb-

nen Messeinrichtung des Massenspektrometers muss mit Einstellzeiten von 45 Minuten gerechnet werden.

- Eine Verdünnung des Referenzgases von 600 ppb auf die gewünschten 30 ppb scheiterte am Dichtungsmaterial des Massendurchflussreglers, der jegliches NH<sub>3</sub> „vernichtete“. Deshalb musste das Referenzgas ohne Verdünnung verwendet werden, d.h. mit 600 ppb NH<sub>3</sub> in N<sub>2</sub>.
- Aufgrund des Gasverbrauches wurde „nur“ 10 Minuten konditioniert und 10 Minuten gemessen. Die dabei erzielten Ergebnisse können aufgrund der Signaldriften nicht quantifiziert werden. Es kann lediglich ein Trend in % des maximalen Signals angegeben werden.

Stoffmengenanteil: 600 ppb NH<sub>3</sub> in N<sub>2</sub>

Ungefähre Restanteile in % von NH<sub>3</sub> in N<sub>2</sub> vom maximalen Signal nach Durchgang durch das entsprechende Filterelement, resp. die entsprechende Null-Lufteinheit:

Konverter "A"	Konverter "B"	Purafil trocken	Purafil feucht	Aktivkohle trocken	Aktivkohle feucht
Nach 20 min Signal ca. 10 % , Tendenz sinkend	Nach 20 min Signal gegen 0 %	Nach 20 min Signal ca. 10 % , Tendenz sinkend	nicht geprüft	Nach 20 min Signal ca. 5 % , Tendenz sinkend	nicht geprüft

"A"	"B"	"C"
Nach 20 min Signal ca. 10 % , Tendenz sinkend	Nach 20 min Signal gegen 0 %	Nach 20 min Signal gegen 0 %

Nachweisgrenze NH<sub>3</sub> in N<sub>2</sub>: 0.6 ppb

#### 9.4 CO<sub>2</sub>

Stoffmengenanteil: 400 ppm in synthetischer Luft

Restanteile von CO<sub>2</sub> in synthetischer Luft nach Durchgang durch die entsprechende Null-Lufteinheit:

"A"	"B"	"C"
ca. das 3-fache der eingespiesenen Menge!	347.2 ppm	0.99 ppm

Nachweisgrenze CO<sub>2</sub>: 0.12 ppm

- Bei "A" wurde unmittelbar nach der CO<sub>2</sub>-Aufgabe eine grosse CO<sub>2</sub>-Menge ausgestossen, die sich dann auf hohem Niveau stabilisiert hat.
- Bei "A" wird der grosse Anteil CO<sub>2</sub> offenbar nicht aus synthetischer Luft erzeugt, weil sich das gleiche Verhalten auch mit der Aufgabe von 400 ppb CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> zeigt.

#### 9.5 NO

Stoffmengenanteil: 150 ppb in synthetischer Luft

Restanteile von NO in synthetischer Luft nach Durchgang durch das entsprechende Filterelement, resp. die entsprechende Null-Lufteinheit:

Konverter "A"	Konverter "B"	Purafil trocken	Purafil feucht	Aktivkohle trocken	Aktivkohle feucht
< 9.8 ppb	< 9.8 ppb	< 9.8 ppb	< 9.8 ppb	< 9.8 ppb	< 9.8 ppb

"A"	"B"	"C"
< 9.8 ppb	< 9.8 ppb	< 9.8 ppb

Nachweisgrenze NO: Unter Berücksichtigung Drift während der Messungen max. 9.8 ppb

- Bei den Kohlepatronen, besonders bei der Befeuchteten, konnte eine teilweise Umwandlung von NO zu NO<sub>2</sub> beobachtet werden.

## 9.6 NO<sub>2</sub>

Stoffmengenanteil: 80 ppb in synthetischer Luft

Restanteile von NO<sub>2</sub> in synthetischer Luft nach Durchgang durch das entsprechende Filterelement, resp. die entsprechende Null-Lufteinheit:

Konverter "A"	Konverter "B"	Purafil trocken	Purafil feucht	Aktivkohle trocken	Aktivkohle feucht
< 4.0 ppb	< 4.0 ppb	< 4.0 ppb	< 4.0 ppb	4.8 ppb	18.3 ppb

"A"	"B"	"C"
< 4.0 ppb	< 4.0 ppb	< 4.0 ppb

Nachweisgrenze NO<sub>2</sub>: Unter Berücksichtigung Drift während der Messungen max. 4.0 ppb

- Es konnte keine Bildung von NO nachgewiesen werden.

## 9.7 CH<sub>4</sub>

Stoffmengenanteil: 650 ppb in synthetischer Luft

Restanteile von CH<sub>4</sub> in synthetischer Luft nach Durchgang durch das entsprechende Filterelement, resp. die entsprechende Null-Lufteinheit:

Konverter "A"	Konverter "B"	Purafil trocken	Purafil feucht	Aktivkohle trocken	Aktivkohle feucht
608 ppb	534 ppb	602 ppb	605 ppb	557 ppb	606 ppb

"A"	"B"	"C"
553 ppb	574 ppb	237 ppb

Nachweisgrenze CH<sub>4</sub> = Unter Berücksichtigung Drift während der Messungen max. 11 ppb

- Aktivkohle zeigt einen Anstieg des Reststoffmengenanteils: Die anfängliche Absorption von CH<sub>4</sub> lässt nach, bis nichts mehr zurückgehalten wird.
- Diese Beobachtung gilt in gleichem Umfang bei der kompletten Null-Lufteinheit von "B".

## 9.8 Ozon

Stoffmengenanteil: 200 ppb in synthetischer Luft.

Restanteile von O<sub>3</sub> in synthetischer Luft nach Durchgang durch das entsprechende Filterelement, resp. die entsprechende Null-Lufteinheit:

Konverter "A"	Konverter "B"	Purafil trocken	Purafil feucht	Aktivkohle trocken	Aktivkohle feucht
nicht geprüft	nicht geprüft	< 1.1 ppb	< 1.1 ppb	< 1.1 ppb	< 1.1 ppb

"A"	"B"	"C"
< 1.1 ppb	< 1.1 ppb	< 1.1 ppb

Nachweisgrenze O<sub>3</sub> = 1.1 ppb

- Wegen der sehr hohen Reaktivität des Ozon ist es sehr einfach, das Ozon quantitativ vollständig zu zerstören.
- Gerade deswegen liegt die Schwierigkeit darin Ozon ohne Verlust zu messen!!

## 9.9 CO

Stoffmengenanteil: 5900 ppb CO in synthetischer Luft

Restanteile von CO in synthetischer Luft nach Durchgang durch das entsprechende Filterelement, resp. die entsprechende Null-Lufteinheit:

Konverter "A"	Konverter "B"	Purafil trocken	Purafil feucht	Aktivkohle trocken	Aktivkohle feucht
< 20 ppb	< 20 ppb	5580 ppb	5800 ppb	max = 37600 ppb nach 25 min: 5980 ppb	max = 96000 ppb nach 16 min: 5970 ppb

"A"	"B"	"C"
< 20 ppb	max = 1270 ppb nach 11 min: 54 ppb	23 ppb

Nachweisgrenze CO = 20 ppb matrixunabhängig in N<sub>2</sub> oder synthetischer Luft

- Je nach Vorgeschichte kann Aktivkohle ein CO-Depot bilden, das sich aber nach mehreren Minuten abgebaut hat. Daher auch die Signaldriften bei einer der getesteten Null-Lufteinheiten.
- Purafil trocken absorbiert ca. 5 % der aufgegebenen Menge CO!
- Bemerkung: Auch N<sub>2</sub> bester Qualität kann Spuren an CO enthalten!

## 9.10 Benzol

Stoffmengenanteil: 31.7 ppb in synthetischer Luft

Restanteile von Benzol in synthetischer Luft nach Durchgang durch das entsprechende Filterelement, resp. die entsprechende Null-Lufteinheit:

Konverter "A"	Konverter "B"	Purafil trocken	Purafil feucht	Aktivkohle trocken	Aktivkohle feucht
< 0.35 ppb	< 0.35 ppb	6.82 ppb	31.84 ppb	< 0.35 ppb	< 0.35 ppb

"A"	"B"	"C"
1.43 ppb	0.49 ppb	0.45 ppb

Nachweisgrenze Benzol: Unter Berücksichtigung Drift während der Messung max. 0.35 ppb

- Die Messungen in Purafil trocken und feucht wurden wiederholt und zeigten die gleichen Ergebnisse.

### 9.11 Toluol

Stoffmengenanteil: 31.7 ppb in synthetischer Luft

Restanteile von Toluol in synthetischer Luft nach Durchgang durch das entsprechende Filterelement, resp. die entsprechende Null-Lufteinheit:

Konverter "A"	Konverter "B"	Purafil trocken	Purafil feucht	Aktivkohle trocken	Aktivkohle feucht
< 0.16 ppb	< 0.16 ppb	3.57 ppb	25.7 ppb	< 0.16 ppb	< 0.16 ppb

"A"	"B"	"C"
0.51 ppb	0.23 ppb	< 0.16 ppb

Nachweisgrenze Toluol: Unter Berücksichtigung Drift während der Messung max. 0.16 ppb

- Die Messungen in Purafil trocken und feucht wurden wiederholt und zeigten die gleichen Ergebnisse.

### 9.12 o-Xylol

Stoffmengenanteil: 31.7 ppb in synthetischer Luft

Restanteile von o-Xylol in synthetischer Luft nach Durchgang durch das entsprechende Filterelement, resp. die entsprechende Null-Lufteinheit:

Konverter "A"	Konverter "B"	Purafil trocken	Purafil feucht	Aktivkohle trocken	Aktivkohle feucht
< 0.35 ppb	< 0.35 ppb	1.61 ppb	10.57 ppb	< 0.35 ppb	< 0.35 ppb

"A"	"B"	"C"
1.00 ppb	0.60 ppb	< 0.35 ppb

Nachweisgrenze o-Xylol: Unter Berücksichtigung Drift während der Messung max. 0.35 ppb

- Die Messungen in Purafil trocken und feucht wurden wiederholt und zeigten die gleichen Ergebnisse.

## 10 Schlussfolgerung und Diskussion

Gemäss der Immissionsmessempfehlung muss die Rückverfolgbarkeit der Ergebnisse aus Immissionsmessungen auf nationale Normale (z.B. des METAS) gewährleistet sein. Dies ist heute durch die Weitergabe von Referenzen zur Justierung der Spanne [6] weitestgehend realisiert, für die Justierung des Nullpunktes ist der Anwender im Feld dagegen vielfach auf sich selber, resp. seine Null-Lufteinheit angewiesen. Der Nullpunkt wird somit durch den beim Justierzeitpunkt gültigen Zustand, respektive bei ungenügender Rückhalteeffizienz, zusätzlich durch die angesaugte Umgebungsluft bestimmt.

Um die Diskussion zum Thema Null-Lufteinheiten zu eröffnen hat METAS eine Reihe von Null-Lufteinheiten beziehungsweise einzelne Filterelemente auf Ihre Rückhalteeffizienz untersucht. Die Stoffmengenanteile der Gase wurden möglichst praxisnah gewählt; sie entsprechen den maximalen Stoffmengenanteilen, wie diese an Messstationen vorkommen können. Die im Kapitel 9 zusammengestellten Resultate lassen die folgenden Aussagen be-

züglich der Effizienz von Null-Lufteinheiten und deren Filtermodule für unterschiedliche Stör-gase zu:

- Die Schadstoffgase SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO und NO<sub>2</sub> werden im untersuchten Bereich vollständig zurückgehalten. Bei diesen Störgasen sind bei der Justierung des Nullpunktes wenig bis keine Probleme zu erwarten.
- Auch die aromatischen Schadstoffgase BTX werden grösstenteils effizient zurückgehalten. Die Rückhalteeffizienz der Purafil-Filterelemente zeigt eine starke Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt.
- Aufgrund der grossen Reaktivität und anspruchsvollen Bestimmung von NH<sub>3</sub> ist keine abschliessende Beurteilung der Effizienz der geprüften Komponenten und Einheiten möglich.
- Problematischer erweisen sich die folgenden Störgase aus verschiedenen Gründen:
  - H<sub>2</sub>O (grosser Einfluss der Trocknungsmethode)
  - CO<sub>2</sub> (kann sogar eine Anreicherung des CO<sub>2</sub>-Stoffmengenanteils geben)
  - CH<sub>4</sub> (wird oft nicht zurückgehalten)
  - CO (Akkumulation in Aktivkohle).
- Bei zwei der drei geprüften Null-Lufteinheiten wurden fehlende bzw. ungenügende Partikelfilter festgestellt. Die Folgen ungenügender Partikelfilterung sind je nach Anwendung unterschiedlich. Einerseits sind Fehlmessungen möglich, andererseits können unerfreuliche Geräterevisionen resultieren.

Eine generelle Empfehlung für die ideale Null-Lufteinheit kann nicht gegeben werden, weil die damit betriebenen Referenzgeräte unterschiedliche Anforderungen haben. Sind jedoch einzelne Störgase bekannt, können die entsprechenden Module zu einer effizienten Null-Lufteinheit kombiniert werden. METAS hat die nötigen Messmöglichkeiten [7] geschaffen, um Null-Lufteinheiten auf die in diesem Bericht erwähnten Gase überprüfen zu können. Prüfmethode für weitere Gase können nach Absprache erarbeitet werden.

## 11 Referenzen

[1] <http://www.iupac.org/goldbook>

Kleinste detektierbare Stoffmengenanteile ( $3\sigma$ - oder  $3.3\sigma$  Kriterien) in einer Matrix im Verhältnis zur Menge des analysierten Materials.

Nachweisgrenze in der Analytik: Das kleinste Einzelresultat, mit einer angegebenen Wahrscheinlichkeit, welches von einem Untergrundwert unterschieden werden kann.

[2] [http://www.metas.ch/root\\_legnet/Web/Fachbereiche/Gasanalytik\\_und\\_Elektrochemie/Annexes/S\\_purenanalyse/metINFO2003-3-auszug.pdf](http://www.metas.ch/root_legnet/Web/Fachbereiche/Gasanalytik_und_Elektrochemie/Annexes/S_purenanalyse/metINFO2003-3-auszug.pdf)

[3] APMA 370, Horiba

[4] PM 880, GE Sensing

[5] TEI 49 C PS

[6] Definitionen der verwendeten Begriffe gemäss dem *International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology*, E/F (VIM, ISO, Genève).

- Justierung: Tätigkeit, die ein Messgerät in einen gebrauchstauglichen Betriebszustand versetzt.

- Justierung kann automatisch, halbautomatisch oder manuell erfolgen.

- Einstellung: Justierung unter ausschliesslicher Verwendung von Hilfsmitteln, die dem Anwender zur Verfügung stehen.

- Spanne: Betrag der Differenz der beiden Grenzen des Nennbereichs.

[7] [http://www.metas.ch/root\\_legnet/Web/Fachbereiche/Gasanalytik\\_und\\_Elektrochemie/Spurenanalyse](http://www.metas.ch/root_legnet/Web/Fachbereiche/Gasanalytik_und_Elektrochemie/Spurenanalyse)