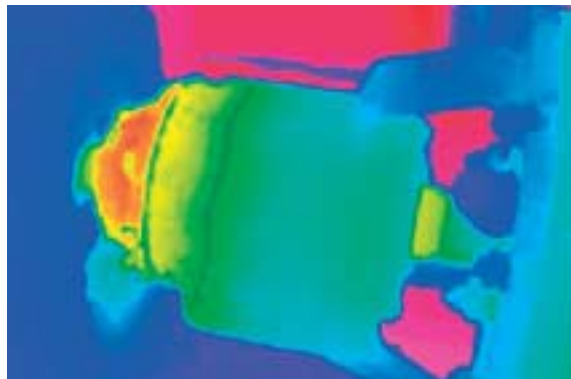


met INFO

*Zeitschrift für Metrologie / Journal de métrologie
Rivista di metrologia / Journal of Metrology*

3/2003



Neue Perspektiven durch berührungsfreie Temperaturmesstechnik

Eine neue Methode
für die Spurenmessung von Gasen

Rapports de tension DC
100 V / 10 V et 1'000 V / 10 V

METAS rückt Fahrzeuge ins rechte Licht

Eine neue Methode für die Spuren-messung von Gasen

Das Massenspektrometer und die dazu gehörende Messinfrastruktur, die METAS aufgebaut und kürzlich in Betrieb genommen hat, ermöglichen es, wichtige Luftfremdstoffe und andere Gase in kleinen Stoffmengenanteilen zu identifizieren und zu quantifizieren. So können beispielsweise die Reinheit der Komponenten für die Herstellung von Kalibriergasen oder die Wirksamkeit von Nullluftgeneratoren von Luftimmissions-Messstationen unter betriebsnahen Bedingungen bestimmt werden.

HANS-PETER HAERRI

Sommersmog mit seinem hohen Gehalt an Ozon, Stickoxiden und Partikeln hat nicht nur im Organismus von Mensch und Tier und in der Umwelt negative Auswirkungen, sondern stellt auch die Betreiber der Messstationen, die *Immissionswerte* von Luftfremdstoffen erfassen und bekannt geben, vor neue Herausforderungen.

Die so genannten Nullluftgeneratoren, welche die Messstationen mit *Nullluft* versorgen, vermögen die Schadstoffe während den Spitzenbelastungen durch Sommersmog nicht mehr durchwegs aus der Luft zu entfernen. Die Richtigkeit und Zuverlässigkeit der Messresultate müssen in Anbetracht dieser Tatsachen überprüft und Massnahmen zur Behebung allfälliger Mängel ergriffen werden. Möglicherweise lagen die Spitzenwerte der Luftimmissionen im Sommer 2003 – vor allem für Stickoxide – in Wirklichkeit zum Teil noch höher als angegeben.

Genau Gasnormale

Messresultate von Luftschadstoffen müssen auf nationale und internationale Normale (Standards) rückverfolgbar sein. Sie werden mit einer relativen Genauigkeit von besser als $\pm 15\%$ angegeben. Um diese Anforderung bei den kantonalen und kommunalen Messnetzen erreichen zu können, werden primäre Gasnormale mit einer Genauigkeit von besser als 0.06 % benötigt.



1: Das neue Ionen-Molekülreaktion-Massenspektrometer von METAS.

Für diese Abschätzung wird angenommen, dass sich die Messunsicherheit bei jedem der vier *Kalibrierungen* um ca. einen Faktor 3 vergrössert, was als oberer Erfahrungswert gilt. Eine Genauigkeit von 0.06 % ist aber selbst bei primären Gasnormalen, vor allem mit reaktiven Gasen, schwierig zu erreichen. Sie stellt unter anderem hohe Anforderungen an die *Stoffreinheit* der Gaskomponenten, die nur mit Hilfe empfindlicher analytischer Methoden gemessen werden kann.

Hohe Reinheitsanforderungen werden auch an die *Nullgase* gestellt, die für die Herstellung der primären Gasnormale, für die Kalibrierung mit Transfornormalen [1] sowie für den Nullabgleich und die Ermittlung des Anzeigewertes der Luftimmissions-Messgeräte verwendet werden.

Reine Nullluft für Luftimmissionsmessungen

Die Anforderung an die Reinheit der Nullluft für Immissionsmessungen kann aus den Angaben der Luftreinhalteverordnung (LRV) [2] und den darin festgesetzten *Grenzwerten* sowie aus den Empfehlungen für die Immissionsmessungen von atmosphärischen Verunreinigungen [3] abgeschätzt werden. Am Beispiel des Immissionsgrenzwertes für NO_2 von 100 mg/m^3 bzw. 56 ppb und der Anforderung, dass die *Nachweisgrenze* höchstens 10 % des Grenzwertes betragen darf, ergibt sich für einen Anteil von 5.6 ppb und einer relativen Messunsicherheit von 15 % ein maximal zulässiger Restanteil an NO_2 in der Nullluft von 0.8 ppb.

Für die Nullluft einer Messstation bedeutet dies, dass sie in Bezug auf NO₂ – und auf alle anderen die Messung störenden Stoffe – eine Reinheit von beachtlichen 99.999 999 92 % haben muss und dies unter Beanspruchung des gesamten Unsicherheitsbudgets für die Nullluft! Ein Wert, der hohe Anforderungen an die Nullluftgeneratoren stellt, aber auch an den Betrieb und den Unterhalt der Messstationen und nicht zuletzt an die Messgeräte zur Überprüfung der Reinheit.

Massenspektrometrische Methoden

Massenspektrometrische Methoden (Tabelle 2) nutzen die unterschiedlichen Verhältnisse von Masse zur Ladung (genauer: *relative Isotopenmasse*) (m_B/e) von Atomen und Molekülen, um

sie getrennt nachzuweisen. Sie werden für die Messung von *Stoffmengenanteilen* (quantitative Messungen) wie auch für die Strukturbestimmung und Identifizierung von Molekülen eingesetzt.

Weil die *Ionen* in der Gasphase vorliegen, sind die Hauptkomponenten im Hochvakuum untergebracht. Im Ionisator werden durch geeignete physikalische oder chemische Prozesse aus den Atomen oder Molekülen Ionen mit möglichst hoher Ausbeute erzeugt. Für quantitative Messungen bedeutet eine Ionisation mit möglichst kleiner *Fragmentierung* eine hohe Empfindlichkeit. Allgemein zeichnen sich massenspektrometrische Messmethoden durch hohe Empfindlichkeit und Selektivität sowie Linearität über grosse Bereiche von Stoffmengenanteilen oder *Konzentrationen* aus.

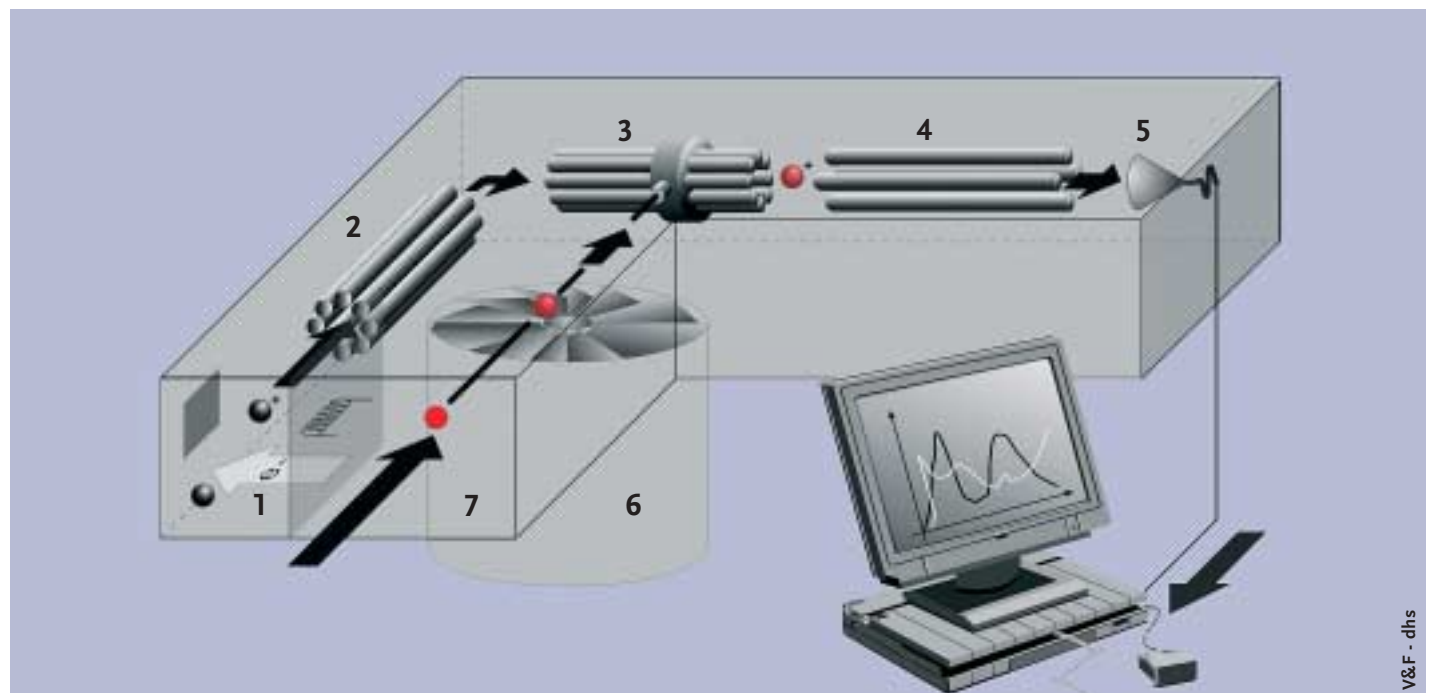
In der chemischen und biologischen Analytik werden aus den Fragmentierungsmustern der Moleküle wichtige Strukturinformationen gewonnen. Dafür werden Geräte mit höchsten *Massenauflösungen* benötigt, um selbst noch bei Molekülen mit relativen Atommassen von über 100'000 amu (Dalton) die genauen Massen und damit ihre Elementzusammensetzung bestimmen zu können. Eine Einführung in die Massenspektrometrie und Übersicht der analytischen Möglichkeiten vermitteln z. B. Budzikiewicz [4] und Dreher [5].

Ionen-Molekülreaktion-Massenspektrometer (IMR-MS)

Bis heute sind Massenspektrometer mit hoher Auflösung, die für die Trennung der Isotope selbst kleiner Gasmoleküle notwendig sind, teure Spezialanfertigungen geblieben. Nun war es möglich, durch Kombination von selektiver Ionisation mit einer Ionen-Molekül-Ladungsaustauschreaktion und einem kompakten Quadrupol-Massenfilter mit einer Massenauflösung von max. 500 ein praktisches Gerät für viele Anwendungen zu realisieren [6]. Der Aufbau ist in Bild 3 dargestellt.

Ionisator	Massenselektiver Analysator	Ionendetektor
Erzeugen von Ionen in der Gasphase, hauptsächlich einfach positiv geladene.	Räumliche oder zeitliche Trennung der Ionen aufgrund ihrer unterschiedlichen Verhältnisse von Masse zur Ladung.	Quantifizierung der Ionen für jedes Masse-zur-Ladungsverhältnis.

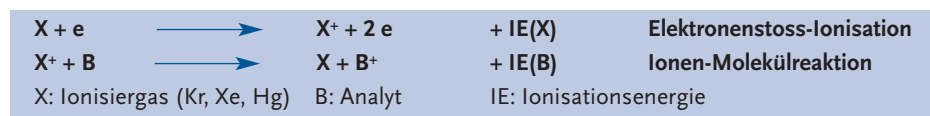
2: Bestandteile und Funktionen eines Massenspektrometers.



3. Schema des Ionen-Molekülreaktion-Massenspektrometers: 1 = Ionenquelle 2 = Oktopol-Energiefilter 3 = Oktopol-Ladungsaustauschzelle 4 = Quadrupol-Massenfilter 5 = Channeltron-Ionendetektor 6 = Hochvakuumchamber 7 = Probengeeinlass.

Das ursprüngliche Gerät, vor allem konzipiert für schnelle Emissionsmessungen mit grösseren Stoffmengenanteilen und Gasflüssen, wurde am METAS weiter entwickelt, so dass auch Stoffmengenanteile im Immissionbereich, also in Spuren, identifiziert und quantifiziert werden können [7, 8].

Illustration 4 zeigt das Prinzip der selektiven Ionisation der IMR-Massenspektrometer. Dabei werden durch Elektronenstoss-Ionisation im Ionisator wahlweise zuerst Krypton-, Xenon- oder Quecksilberionen (X⁺) erzeugt.



4: Bildung der Ionen beim Ionen-Molekülreaktion-Massenspektrometer.

Diese bilden anschliessend in einer Ionen-Molekül-Ladungsaustauschreaktion Analytmoleküle (B⁺), die im Massenfiter getrennt und mit dem Ladungsdetektor nachgewiesen werden [9, 10].

Die Selektivität in der Ionisation wird aufgrund der Energiebilanz $IE(X) \geq IE(B)$ der beiden Reaktionen erzielt. Damit die Ionen-Molekülreaktion abläuft, muss die Ionisationsenergie (IE) des Ionisationsgases X mindestens gleich gross sein wie die Ionisationsenergie des Analytmoleküls B.

Isotop	IE (eV)	m _B /e (amu/e)
¹⁴ N ₂	15.58	28.00
¹² C ¹⁶ O	14.01	27.99
⁸⁴ Kr (² P _{1/2})	14.67	83.91
⁸⁴ Kr (² P _{3/2})	14.00	83.91
¹² C ¹⁶ O ₂	13.77	43.98
¹⁴ N ₂ ¹⁶ O	12.89	43.99
H ₂ ¹⁶ O	12.61	18.01
¹² CH ₄	12.51	16.03
¹³² Xe (² P _{1/2})	13.44	131.90
¹³² Xe (² P _{3/2})	12.13	131.90
¹⁶ O ₂	12.07	31.98
¹² C ₃ H ₈	10.95	44.06
²⁰² Hg	10.40	201.97
¹⁴ NH ₃	10.16	17.03
¹⁴ N ¹⁶ O ₂	9.78	45.98
¹⁴ N ¹⁶ O	9.26	29.99

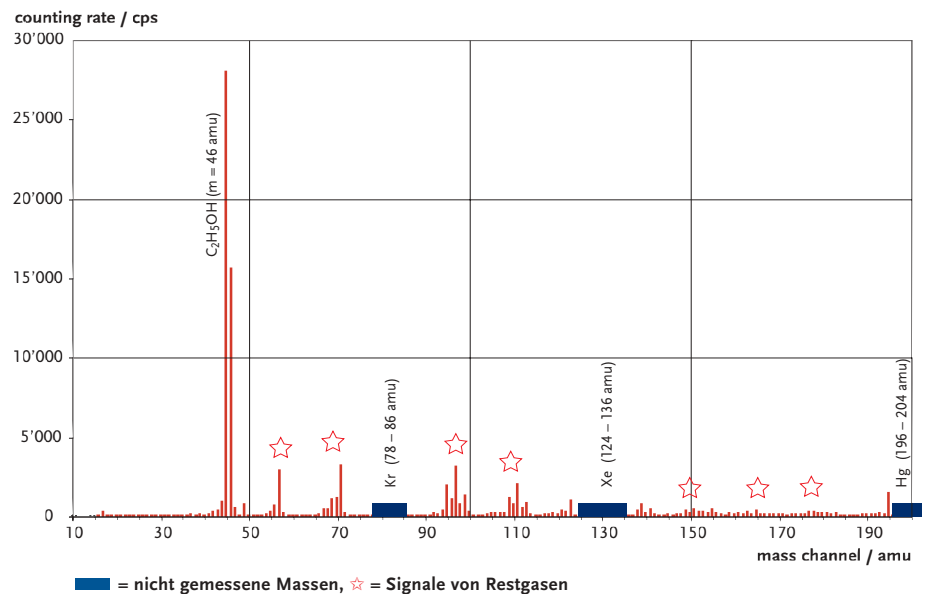
5: Hauptisotope, Ionisationsenergien und Verhältnis von relativer Isotopenmasse zur Ladung der bei der IMR-Massenspektrometrie verwendeten Ionisationsgase (violett hinterlegt) sowie von ausgewählten Luftkomponenten und Luftfremdstoffen.

Bei einer Mischung verschiedener Analyten in einer Matrix, z. B. Stickstoff, werden durch ein bestimmtes Ionisiergas bevorzugt nur Stoffe mit kleineren Ionisationsenergien nachgewiesen. Das Matrixgas, welches den grössten Stoffmengenanteil ausmacht, wird durch keines der Gase ionisiert (Tabelle 5).

Übersichtsmassenspektren

Durch Aufzeichnen der Ionenzählraten (counts per second, cps) für jedes Masse-zu-Ladungs-Verhältnis und Darstellung als Strichplot lassen sich die

Substanzen identifizieren und die geeigneten Massen für quantitative Messungen auswählen. In Diagramm 6 ist das IMR-Massenspektrum von ca. 10 ppm Ethanol in Stickstoff dargestellt. Auffällig ist dabei die geringe Fragmentierung des Moleküls. Das Molekül-Ion (m=46) und als Hauptmasse 45 das Molekül-Ion mit einem abgespaltenen Wasserstoffatom erscheinen als einzige. Im Bereich der Massen der Ionisiergase werden die Signale nicht registriert (skip masses).



6: IMR-Massenspektrum von Ethanol in Stickstoff. Probe mit ca. 10 ppm Ethanol in N₂ 60; Ionisation: Quecksilber.

Quantitative Messungen

Durch dynamisches Verdünnen stabiler binärer Gasmischungen in Form zertifizierter Referenzgase [11] werden schrittweise Mischungen mit kleineren Stoffmengenanteilen hergestellt und durch kontinuierliches Aufzeichnen der Zählraten der Analyt-Ionen gemessen. Illustration 7 zeigt die Messeinrichtung für das Kalibrieren des IMR-Massenspektrometers mit Mischungen von Methan in Stickstoff und das Messen einer Probe sowie die zeitlichen Signalverläufe der Massen 33, 16 und 15.

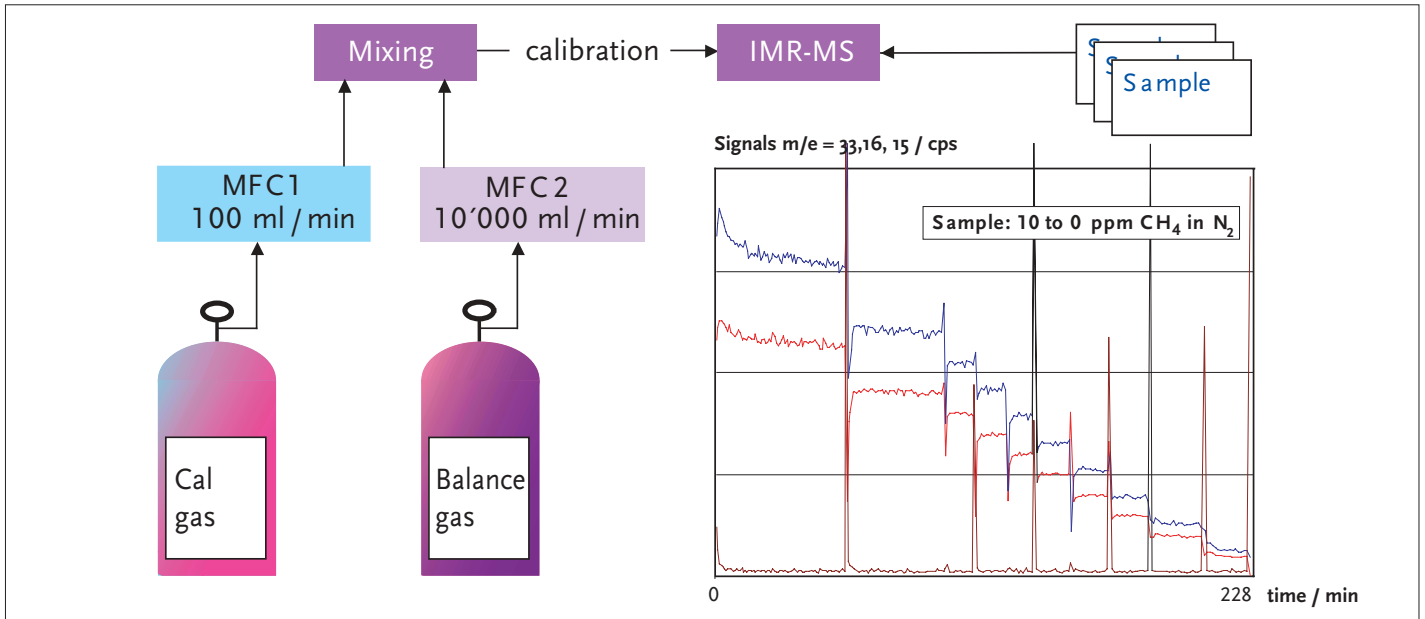
Aus der statistischen Auswertung der Daten durch Mittelwertbildung und Berechnung der Standardabweichung des Mittelwertes erhält man die für jeden Stoff charakteristische Kalibrierfunktion, aus der sich die Nachweisgrenzen berechnen lassen. Das Beispiel der linearen Empfindlichkeit von Methan in Stickstoff zeigt Diagramm 8.

Die Empfindlichkeit (S) für einen Analyt B wird definiert als

$$S = \frac{\text{Ionensignal } B(\text{cps})}{\text{Stoffmengenanteil } B(\text{mol/mol})}$$

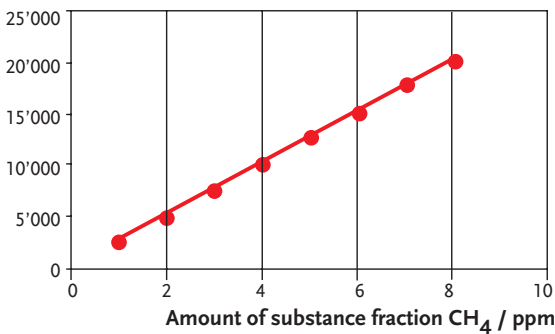
und die Nachweisgrenze (LD)

$$LD = \frac{3 \cdot \text{STDV}(\text{Blank})}{\text{SQRT}(N) \cdot S}$$



7: Messeinrichtung und Messablauf bei quantitativen Messungen.

Average signal $m/e = 16 / cps$



8: Kalibrierfunktion für Methan in Stickstoff.

Masse (amu)	Stoff Isotop Formel	Laborluft Signal gemittelt (cps)	Nullluftgenerator METAS Signal gemittelt (cps)	Anteil von Umgebungsluft (%)	U (%)	Ungefäher Stoffmengenanteil (ppm)
20	$H_2^{18}O$	9'647	1'105	2	0.1	150.0
20	$H_2^{18}O$	4'867	588	2	0.2	150.0
30	$^{12}C^{18}O$ $^{15,15}N_2$	943	300	17	0.7	-
33	$^{17,16}O_2$	62'676	57'608	92	0.3	19.3
34	$^{16,18}O_2$	10'071	9'127	91	0.4	19.1
43	$^{12}C_3H_7$	507	395	71	2.0	-
45	$^{13}C^{16}O_2^+$ $^{12}C^{16,17}O_2$	4'986	2'478	49	0.4	196.0

10: Prozentanteile und Stoffmengenanteile als Richtwerte einiger Luftkomponenten vom METAS-Nullluftgenerator für Ozonprimärnormale. Helle Zeilen: Ionisation mit Kr, dunkle Zeilen mit Xe.

wobei STDV (Blank) die Standardabweichung der Ionensignale einer Nullprobe und SQR (N) die Quadratwurzel aus der Anzahl der Messwerte bedeuten.

Die Nachweisgrenzen ausgewählter Analyten in Stickstoff und Luft zeigt Tabelle 9.

Stoff	Nachweisgrenze (ppb)
CO_2	10.0
CH_4	1.3
C_3H_8	15.0
NO_2 (Luft)	10.0
Ethanol (Luft)	50.0

9: Nachweisgrenzen ausgewählter Analyten in Stickstoff und Luft.

Nullluft für METAS-Ozonprimärnormale

Nullluft wird aus der jeweiligen Umgebungsluft mit einem Nullluftgenerator erzeugt, der je nach Ausführung aus einer Kombination von Filtern, Absorbieren, Kondensatoren und katalytischen Konvertern besteht. Der direkte Vergleich der Zusammensetzung von Umgebungsluft mit Generatorluft ist deshalb ein gutes Mass für die Beurteilung der momentanen Rückhalteeffizienz des Generators. Eine solche Verhältnismessung lässt sich schneller und einfacher durchführen, als wenn das IMR-Massenspektrometer für jeden Stoff und jedes gemessene Isotop kalibriert werden müsste.

Tabelle 10 zeigt die Resultate einer Messung am METAS-Nullluftgenerator für die Ozonprimärnormale. Wiedergegeben sind die gemessenen Massen mit den zugeordneten Isotopen sowie die Ionensignale (cps) als gemittelte Rohsignale für Laborluft und Nullluft. Daraus wurden unter Abzug des Signaluntergrunds die prozentualen Stoffanteile in der Nullluft mit einer Zweipunktkalibrierung mit Umgebungsluft und reinstem Stickstoff bestimmt. U bezeichnet die Streuung des Mittelwertes mit einem Vertrauensintervall von 95 %.

Die Stoffmengenanteile in der Nullluft wurden aus Literaturwerten mit den Anteilen in Umgebungsluft be-

rechnet und sind deshalb lediglich Richtwerte. Die Stoffmengenanteile in Umgebungsluft betragen für O₂ ca. 20.96 % und für CO₂ 400 ppm. In Tabelle 10 sind die Angaben für die mit Kr ionisierten Stoffe hell und die mit Xe ionisierten dunkel hinterlegt. Die Masse 43 ist ein Fragment von Kohlenwasserstoffen. Für CO können keine Angaben über den Anteil in Umgebungsluft gemacht werden.

Nullluftgeneratoren unter simulierten Umgebungsbedingungen

Messungen an Nullluftgeneratoren können künftig so durchgeführt werden, dass sowohl der Generator als auch das IMR-Massenspektrometer gleichzeitig mit Kalibriergas versorgt werden. Dadurch erhalten die Generatoren belastete Luft mit Anteilen an Luftfremdstoffen, ähnlich wie sie bei den Messstationen vorliegen.

Die Resultate dieser Messungen werden Auskunft über die Filterkapazität und den Zustand des Generators unter anwendungsnahen Messbedingungen geben. Die Reststoffmengenanteile von Analyten und möglicher Störkomponenten in Nullluft sind wichtige Grössen für die Rückverfolgbarkeit und Vergleichbarkeit von Luftimis-

sionsmessungen [12]. Sie sollen dazu beitragen, die Richtigkeit der Messungen auch bei höchsten Luftbelastungen zu gewährleisten.



Hans-Peter Haerri, Dr. phil. nat., Chemiker, Laborleiter Analytische Chemie, Tel. +41 31 32 33 534, hanspeter.haerri@metas.ch.

Referenzen

- [1] D. W. Zickert, M. Quintilii, *Proceedings 10th International Metrology Congress*, St. Louis, F, 2001.
- [2] Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), *Luftreinhalte-Verordnung (LRV)*, Publikation 814.318.142.1, 1.1.92-83.
- [3] BUWAL/OFEFP, *Recommandations relatives à la mesure des immissions de polluants atmosphériques du 15.1.1990*.
- [4] Budzikiewicz, H., *Massenspektrometrie*, Eine Einführung, Wiley-VCH, 4. Aufl. 1998.

- [5] Dreher, W., *Moderne Massenspektrometrie, Grundlagen, Kopplungs- und Ionisations-techniken*, Wiley-VCH, 11/2003.
- [6] Airsense 2000, Hersteller: v+f Analysentechnik, Andreas Hofer Strasse 15, A-6067 Absam, www.vandf.com. Vertretung: dhs, Wampflenstrasse 27, CH-8706 Meilen.
- [7] H.-P. Haerri, B. Niederhauser, J.-F. Perrochet, D. W. Zickert, *Chimia* 2001, 55, 7/8, 592.
- [8] R. Althaus, H.-P. Haerri, L. Mounier, *Chimia* 2003, 57, 7/8 384.
- [9] W. Lindinger, J. Hirber, H. Paretzke, *Intl. J. Mass. Spectr. Ion Physics* 129, (1993) 79.
- [10] D. Bassi, P. Tosi, R. Schlögl, *J. Vacuum Sci. Tech. A* 16 (1998) 114.
- [11] H. Felber, U. Feller, H.-P. Haerri, B. Niederhauser, J.-F. Perrochet, B. Wampfler, D. W. Zickert, 1999, *Étude et proposition de stratégie: métrologie en quantité de matière et matériaux de référence en Suisse*, und Studie und Strategievorschlag: *Metrologie der Stoffmenge und Referenzmaterialien in der Schweiz*, 2000, Herausgeber METAS und EMPA.
- [12] H.-P. Haerri, *metINFO* 8, 2/2001, 9, www.metas.ch/de/metINFO.
- [13] Reihe Umwelt in der Schweiz, 12 Luft, Bundesamt für Statistik (BfS) und Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), 2000.

Fragmentierung

Bindungsspaltung in Molekülen aufgrund der Überschussenergie, die z. B. bei der Ionisation zugeführt wird. Die nach bestimmten Regeln verlaufende Fragmentierung liefert in Übersichtsspektren Fragmentierungsmuster zur Identifizierung und Strukturaufklärung von Molekülen.

Grenzwert

Maximale Massenkonzentration eines Stoffes (z. B. in Einheiten µg/m³ oder mg/m³ Luft), die mit einer bestimmten Häufigkeit in einem bestimmten Zeitintervall nicht überschritten werden soll. Für Luftimmissionen siehe Referenz [2].

Immission

Schadstoffkonzentration oder -deposition am Ort der Einwirkung [13].

Ion

Elektrisch positiv oder negativ einfach oder mehrfach geladenes Atom oder Molekül.

Kalibrierung

Tätigkeit zur Ermittlung des Zusammenhangs zwischen dem ausgegebenen Wert eines Messgerätes oder einer Messeinrichtung oder dem von einer Massverkörperung oder einem Referenzmaterial dargestellten Wert und dem zugehörigen, durch ein Normal festgelegten Wert einer Messgrösse unter vorgegebenen Bedingungen.

Massenauflösung

Massenauflösung (R) einer massenspektrometrischen Methode:

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

wobei m eine bestimmte Masse und Δm die Signalbreite bei 5 % Signalthöhe für Sektorfeldgeräte und 50 % bei allen anderen Geräten bezeichnet.

Massenkonzentration eines Stoffes

Die Massenkonzentration eines Stoffes B in einer Mischung ist das Verhältnis der Masse von B (z. B. eines Luftfremdstoffes) zum Gesamtvolumen der Mischung (z. B. Luft). Einheiten z. B. mg/m³. Umrechnungsfaktoren von Stoffmengenanteilen zu Massen-

konzentrationen unter den in der Luftreinhaltung definierten Bezugsbedingungen: siehe Referenz [3].

Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze kennzeichnet denjenigen Messwert, unterhalb dessen die genauesten jeweils zur Verfügung stehenden Nachweismethoden keinen zuverlässigen Messwert liefern.

Nullgas, Nullluft

Gasgemisch, das den zu messenden Stoff (Analyt), z. B. Ozon, mit einem Anteil enthalten soll, der unterhalb der Nachweisgrenzen der verwendeten Messmethoden liegt.

Relative Isotopenmasse

Die relative Isotopenmasse $A_r(i)$ ist das Verhältnis der Masse eines Isotopes i von einem Stoff B zur vereinheitlichten atomaren Masseneinheit.

$$A_r(i) = \frac{m(i)}{m(^{12}\text{C})} \cdot 12,$$

wobei $1/12 \cdot m(^{12}\text{C}) = 1/12 \cdot 12 \text{ g} \cdot 1/N_A = 1 \text{ amu} \approx (1.660\,540\,2 \pm 0.000\,001\,0) \cdot 10^{-24} \text{ g}$, die vereinheitlichte atomare Masseneinheit ist. $1 \text{ amu} = 1 \text{ Dalton (Da)}$, die übliche Bezeichnung in der Massenspektrometrie.

Stoffmenge

Das Mol (mol) ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebensoviel Einzelteilchen besteht, wie Atome in 0.012 Kilogramm des Kohlenstoffs ^{12}C enthalten sind. Die Zahl der Atome in einem Mol ist sehr gross und kann nur annähernd bestimmt werden. Sie beträgt $(6.022\,136\,7 \pm 0.000\,003\,6) \cdot 10^{23}$ und heisst Avogadro'sche Zahl N_A .

Bei der Verwendung des Mols müssen die Einzelteilchen spezifiziert sein: Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen sowie andere Teilchen oder Gruppen von Teilchen genau angegebener Zusammensetzung. Das Comité International des Poids et Mesures (CIPM) legte 1980 weiter fest, dass ungebundene Atome des Kohlenstoffisotops ^{12}C in «Ruhe» und im Grundzustand verstanden werden.

Stoffmengenanteil

Der Stoffmengenanteil eines Stoffes B in einer Mischung ist die Stoffmenge n_B (oder Teilchenzahl) des Stoffes B im Verhältnis zur gesamten Stoffmenge (oder Teilchenzahl) aller Stoffe i :

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_i n_i} \text{ (mol / mol)}$$

Bei kleinen Verhältnissen Angabe in ppm (parts per million, 10^{-6} mol/mol) oder ppb (parts per billion, 10^{-9} mol/mol). Frühere Bezeichnung des Stoffmengenanteils: Molenbruch.

Stoffreinheit

Die Stoffreinheit eines Stoffes B ist dessen Stoffmengenanteil.

$$x_B = 1 - \sum (\text{Stoffmengenanteile aller Verunreinigungen})$$

Verhältnismethoden

Alle für die Messung von Luftimmissionsgasen verwendeten Methoden sind Verhältnismethoden und benötigen Normale mit bekannten Anteilen an Analyten und ein Nullgas oder «Blank» für die Verhältnisbildung. Früher auch als Relativmessmethoden bezeichnet. Sie benötigen eine Kalibrierung. Referenz [12].

Weitere Begriffe

Siehe metINFO 8, 2/2001, 13.

Nouvelle méthode de mesure des traces de gaz
METAS a construit et mis en service récemment un spectromètre de masse et son infrastructure de mesure. Ils permettent d'identifier et de mesurer de faibles quantités de polluants atmosphériques importants et d'autres gaz. On peut par exemple déterminer, dans des conditions proches de la pratique, la pureté des composants destinés à fabriquer des gaz d'étalonnage ou l'efficacité de générateurs d'air zéro pour les stations de mesure des immissions dans l'air. L'air zéro est de l'air purifié, dont les composants à mesurer sont en quantités indétectables par les méthodes utilisées.

Les générateurs d'air zéro qui fournissent les stations de mesure ne peuvent pas éliminer complètement tous les polluants de l'air, en particulier durant les pics de smog estival. L'exactitude requise pour les valeurs d'immissions impose une grande pureté des gaz d'étalonnage et de l'air zéro et une haute qualité des appareils de mesure destinés à les déterminer et les contrôler.

METAS a mis en service un spectromètre de masse spécial pour offrir aux organismes cantonaux et communaux de surveillance de l'air et à d'autres clients des étalons de gaz à l'exactitude requise et pour les assister dans les contrôles de qualité de leurs réseaux de mesure. Cela permet d'identifier et de mesurer de faibles quantités de composants de l'air et d'autres gaz. Un choix de résultats de mesure illustre les possibilités de mesure du spectromètre de masse à ionisation par molécule.

Un nuovo metodo per misurare le tracce di gas
Lo spettrometro di massa e la relativa infrastruttura di misurazione, dei quali il METAS si è dotato e che ha recentemente messo in esercizio, permettono di identificare e quantificare importanti inquinanti atmosferici e altri gas, presenti in tracce. In tal modo è per esempio possibile determinare, in condizioni vicine a quelle d'esercizio, la purezza dei componenti per la produzione di gas per la taratura o l'efficacia di generatori d'aria pura in stazioni di misurazione delle immissioni atmosferiche. Per «aria pura» si intende aria purificata che contiene le sostanze da misurare in quantità non rilevabili con i metodi di misurazione applicati.

Tali generatori, che forniscono a dette stazioni di misurazione «aria pura», non riescono, soprattutto durante i periodi di forte inquinamento causati dallo smog estivo, ad eliminare in misura sufficiente gli inquinanti contenuti nell'aria. L'accuratezza richiesta per i valori d'immissione impone severe esigenze non soltanto per quanto riguarda la purezza dei gas di taratura e dell'aria immessa dai generatori, ma anche per quanto riguarda gli strumenti di misura utilizzati per determinare e verificare tali valori.

Per poter fornire ai servizi cantonali e comunali di protezione dell'aria nonché ad altri clienti campioni di gas della necessaria accuratezza e per poterli aiutare nei controlli della qualità delle loro reti di misurazione, il METAS si è dotato di uno speciale spettrometro di massa. In tal modo diventa possibile identificare e quantificare importanti inquinanti atmosferici e altri gas, presenti in tracce. Le possibilità di misurazione dello spettrometro a massa funzionante in base alla reazione ione molecola sono illustrate mediante risultati di misurazioni scelte.

A new method for trace measurement of gases
The mass spectrometer and the corresponding measurement infrastructure, recently established and launched into operation at METAS, enable the identification and quantification of small concentrations of important atmospheric impurities and other gases. It is thus possible, for example, to determine the purity of components used in the production of calibration gases or the effectiveness of zero air generators of air pollution measuring stations under operational conditions. Zero air is purified air which contains the substances to be measured in quantities which are undetectable with the used methods.

The zero air generators, which supply these measuring stations with zero air, are – particularly during the peak pollution caused by summer smog – incapable of removing the pollutants sufficiently from the air. The accuracy required for the pollution values places high demands not only on the purity of the calibration gases and the zero air, but also on the measuring instruments used for their determination and examination.

In order to be able to provide the cantonal and municipal air pollution monitoring authorities and other customers with gas standards of the required accuracy, and to support them in the quality control of their networks, METAS has introduced a special mass spectrometer. With the aid of this, important air components and other gases can be identified and quantified in small amount of substance fractions. Selected measurement results illustrate the measuring possibilities of the ion molecule mass spectrometer.