

Wie viel ist null?

Für die Messung von Luftfremdstoffen werden sehr empfindliche Messgeräte eingesetzt. Bei deren Justierung ist die Reinheit der eingesetzten Kalibriergase äusserst wichtig. Insbesondere bestimmt die Qualität der eingesetzten Reinstluft (Null-Luft) die Messunsicherheit im tiefen Konzentrationsbereich wesentlich. METAS hat deshalb neue Messmöglichkeiten geschaffen, um die Rückhalte-Effizienz von Null-Luft-Generatoren für Schadstoffe aus Umgebungsluft unter simulierten Betriebsbedingungen zu bestimmen.

HANS-PETER HAERRI, DANIEL SCHWALLER

Im METAS werden Null-Luft-Generatoren mit Anteilen von Luftfremdstoffen, wie sie in der Umgebungsluft maximal vorkommen, geprüft. Die Zusammensetzung der Luft am Generatorausgang wird mit empfindlichen Gasanalysatoren bestimmt.

Messgeräte für kleinste Stoffmengenanteile

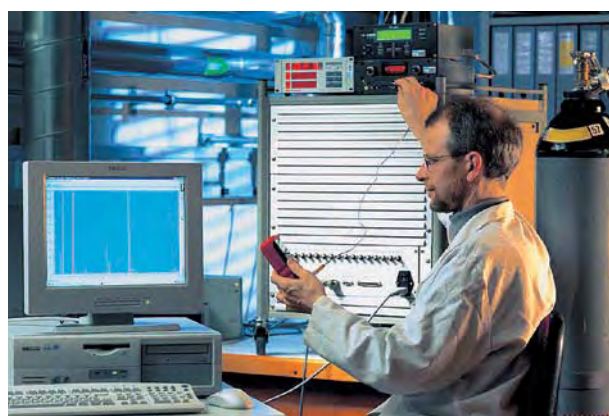
Für die Überwachung der Luftqualität werden sehr empfindliche Gasanalysatoren eingesetzt, um Luftfremdstoffe selbst im Bereich von wenigen $\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ noch zuverlässig messen zu können. Die Qualitätssysteme in der Luftreinhaltung verlangen die regelmässige Justierung der für die Messungen eingesetzten Gasanalysatoren mit zertifizierten Referenzgasgemischen. Damit wird die Rückverfolgbarkeit der Messwerte auf international harmonisierte Normale über die Justier- oder Kalibrierpunkte sichergestellt [1, 2].

Die Anzeige eines Gasanalysators im kleinsten Messbereich wird durch die Justierung des Nullpunktes sowie des ersten Justierpunktes bestimmt. Signifikante Reststoff-Anteile in der Null-Luft verfälschen die Kalibriergerade entscheidend (Diagramm 2). Metrologisch ausgedrückt, dürfen die Stoffmengenanteile in Null-Luft höchstens so gross sein, dass ihre Beiträge zur Messunsicherheit einen bestimmten Wert nicht überschreiten. Die Zusammensetzung der Null-Luft hängt von der Art und dem Zustand des verwendeten Null-Luft-Generators ab und bei ungenügender Rückhalte-Effizienz zusätzlich von der angesaugten Umgebungsluft.

Null-Luft

Aufgabe von Null-Luft-Generatoren ist es, aus Umgebungsluft so genannte Null-Luft (Reinstluft) zu erzeugen. Sie bestehen aus einer Pumpe mit Druckbehälter, einem Entfeuchtungselement, einem Konverter mit Metallkatalysator für oxidierbare Stoffe, aus verschiedenen Filterelementen, die unter anderem Purafil und Aktivkohle enthalten, und einem Partikelfilter. Mit diesen Elementen sollen möglichst alle Fremdstoffe der Umgebungsluft bis unterhalb eines spezifizierten Stoffmengenanteils zurückbehalten werden.

Null-Luft wird in Luftmessstationen für die Justierung der Messgeräte direkt oder als Trägergas zur Verdünnung von zer-



¹ Mit dem Ionen-Molekülreaktions-Massenspektrometer (IMR-MS) identifiziert und quantifiziert METAS zahlreiche Analyten im Spurenbereich.

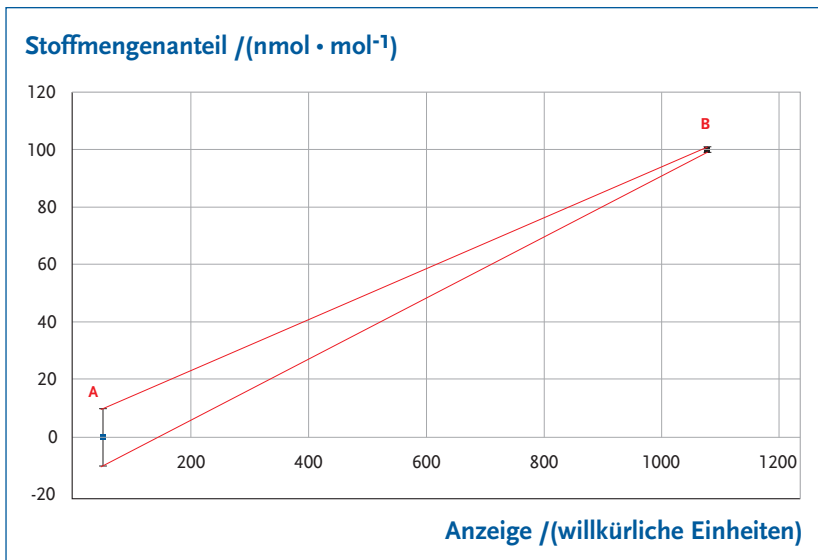
tifizierten Kalibriergasen auf Immissionswerte verwendet [3]. Die Kenntnis der Reststoffmengenanteile in Trägergasen wird METAS-intern für die Berechnung der Messunsicherheit bei der Herstellung von primären Gasnormalen mit der Permeationsmethode benötigt. Für die Erweiterung der Kalibriermöglichkeiten von Gasnormalen im Bereich kleiner Stoffmengenanteile und die Teilnahme an den entsprechenden internationalen Messvergleichen ist Kenntnis über die Reinheit der Trägergase wesentlich [4, 5].

Probleme bei extremen Umweltbedingungen

Bei hohen Schadstoffbelastungen oder extremen Wetterverhältnissen kann es vorkommen, dass Null-Luft-Generatoren nicht mehr gemäss ihren Spezifikationen oder den gesetzlichen Anforderungen arbeiten. Bleiben die Überschreitungen der Restanteile von Schadstoffen oder von anderen Störgasen in der Null-Luft unbemerkt, ist die Justierung der Messgeräte fehlerbehaftet. Dies hat Fehlanzeigen der Messgeräte zur Folge.

Prüfung von Null-Luft Generatoren

Um Restanteile von Luftfremdstoffen in Null-Luft und weiteren Trägergasen zu bestimmen, hat METAS die für Spurenmessungen von Gasen notwendige Messinfrastruktur aufgebaut. Mit



2 Analysenfunktion mit Unsicherheitsbereich nach der Gerätejustierung mit Null-Luft und einem Referenzgasgemisch. Beim Nullpunkt A führen unbekannte Restanteile von Analyt und weitere Einflüsse in der Regel zu einer grösseren Messunsicherheit als beim Justierpunkt B.

dem Messplatz Reinheits- und Spurenmessungen lassen sich eine Vielzahl von Luftfremdstoffen unter nachgestellten Betriebsbedingungen für Null-Luft-Generatoren bestimmen. Anstelle von Umgebungsluft werden die Generatoren mit Referenzgasgemischen versorgt. Diese enthalten Schadstoffanteile, wie sie in der Luft der Schweiz in der höchsten, bekannten Konzentration vorkommen. Wegen den örtlich und zeitlich stark unterschiedlichen Konzentrationen eignet sich Umgebungsluft für diese Prüfungen nicht.

Illustration 3 zeigt schematisch die Messeinrichtung für Null-Luft-Generatoren. Mit dem Gassteuerungsgerät wird das Referenzgasgemisch gewählt und mit der Verdünnungseinheit der Stoffmengenanteil mit einem Trägergas eingestellt. Durch die Gasvorratskammer wird der Null-Luft-Generator mit dem entsprechenden Gasgemisch versorgt. Die Kammer gleicht den durch das Ein- und Ausschalten der Pumpe variierenden Gasverbrauch aus. In der Mitte befinden sich die verwendeten Gasanalysatoren.

Zur Messung der Schadstoffspuren wird die für einen bestimmten Stoff empfindlichste verfügbare analytische Methode verwendet. Für ihre Justierung oder Kalibrierung werden die gleichen Luftschadstoffnormale und zusätzlich ultrareines Trägergas (synthetische Luft) verwendet. Die Luft am Ausgang des Null-Luft-Generators stellt die eigentliche Probe mit dem unbekanntem Stoffmengenanteil dar.

«Nullwerte»

Tabelle 4 zeigt die Prüfergebnisse für einen modernen Null-Luft-Generator für NO₂, NO und CO mit den Restanteilen an Analyt am Ausgang, den entsprechenden Rückhalte-Effizienzen sowie die Spezifikationen und Anforderungen an Null-Luft gemäss den Empfehlungen für Immissionsmessungen [6]. Der Nachweis von NO₂ und NO erfolgte mit der Chemilumineszenzmethode, von CO mit nicht dispersiver Infrarot-Absorption. Die Rückhalte-Effizienz (RE) gibt den zurückgehaltenen

Anteil eines Stoffes in einem Null-Luft-Generator oder einem Filterelement in Bezug auf den ursprünglichen Gehalt an:

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

RE: Rückhalte-Effizienz in Prozent;

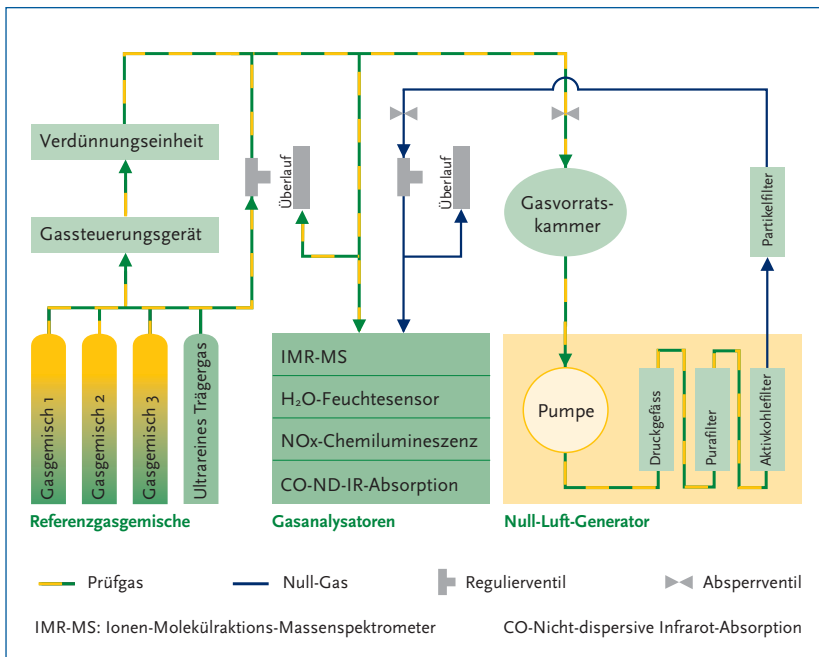
x_B(E): Stoffmengenanteil des Stoffs B am Eingang;

x_B(A): Reststoffmengenanteil des Stoffs B am Ausgang.

Die Resultate zeigen, dass der geprüfte Null-Luft-Generator die Spezifikationen und Anforderungen an Null-Luft unter den angegebenen Testbedingungen erfüllt. Die Nachweisgrenzen der Methoden für die drei Analyte sind für die Messung von Null-Luft gerade genügend tief. Für SO₂ und das wegen seiner hohen Reaktivität unproblematische Ozon dürfen die Anteile in Null-Luft gemäss [6] höchstens 0,38 nmol · mol⁻¹ bzw. 0,5 nmol · mol⁻¹ betragen. Für weitere Luftfremdstoffe wie Ammoniak, Benzol, Toluol und Xylol (BTX) gibt es keine Angaben über die zulässigen Maximalwerte in Null-Luft. Um die Messunsicherheiten im Bereich der Grenzwerte von maximal 10 % (95 %-Vertrauensniveau) zu erreichen, sollten bei der Überwachung der Luftqualität die Anteile der Luftfremdstoffe in der Null-Luft unterhalb der Nachweisgrenzen der entsprechenden Messmethode liegen.

Grundlagen

Um die Rückhalte-Effizienz verschiedener Komponenten eines Null-Luft-Generators für wichtige Luftfremdstoffe und deren Gebrauchseinflüsse zu kennen, hat METAS Grundlagenarbeiten durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Feuchtigkeitsgehalt der Luft einen wesentlichen Einfluss auf den Rückhaltegrad der Purafil-Filterelemente hat, CO und CO₂ in Filtern angereichert werden können und NH₃ und CH₄ unterschiedlich oder nur teilweise zurückgehalten werden. Diese Erfahrungen stehen Kunden bei der Lösung ihrer Null-Luft-Problematik zur Verfügung [7].



3 Messanordnung für die Prüfung von Null-Luft-Generatoren mit den Referenzgasgemischen und den Gasanalysatoren.

Messkampagnen

Regelmässige Messkampagnen erlauben es METAS, Reinheits- und Spurenmessungen, im Besonderen für Null-Luft-Generatoren, kostengünstiger anzubieten und in kürzerer Zeit durchzuführen, als dies mit Standarddienstleistungen möglich ist. Die Kampagnen finden in der Regel im Juni und November statt (www.metas.ch/services und www.metas.ch/trace).

Referenzen

- [1] Luftreinhaltevorschriften: Rechtsgrundlagen, www.bafu.admin.ch/luft/00632/00634
- [2] M. Quintilii, J. Brunner, METInfo, Vol. 15, 1/2008, pp.14-16, www.metas.ch/publications
- [3] H.-P. Haerri, Calibrating Sensitive Analytical Instruments – or How Much is «Zero»? *Chimia*, 62, No. 9, p. 751, 2008.
- [4] M. Quintilii, H.-P. Haerri, Preparation of SI-traceable calibration gas mixtures by using permeation units, Poster

and Conference Abstract, Gas 2007, 4th Gas Analysis Symposium & Exhibition, Rotterdam, 14–16 February 2007.

- [5] Key comparison CCQM-K51 ($5 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ CO in N₂), <http://kcdb.bipm.org>
- [6] Immissionsmessung von Luftfremdstoffen – Messempfehlungen, www.bafu.admin.ch/luft/00632/00634
- [7] H.-P. Haerri, D. Schwaller, Rückhalteeffizienz von Null-Lufteinheiten, METAS-Bericht 2007_230_608, 2007.
- [8] H.-P. Haerri, Eine neue Methode für die Spurenmessung von Gasen, *metINFO* 10, Vol. 3, S. 10–16, 2003, www.metas.ch/METInfo-3-2003
- [9] Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés, www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_200_2008.pdf

Probe	Stoffmengenanteil (x) des Analyten $/(nmol \cdot mol^{-1})$					
	x NO ₂	U	x NO	U	x CO	U
Referenzgasgemisch am Eingang	76.7	1.0	65.0	0.8	2025	22
Null-Luft am Ausgang	< 0.7 ¹⁾		0.7	0.2	< 6 ¹⁾	
Rückhalte-Effizienz	> 99.14 %	0.29 %	98.88 %	0.31 %	> 99.70 %	0.10 %
Spezifikation Null-Luft-Generator	< 1 ²⁾		< 1 ²⁾		< 10	
Anforderung gemäss Messempfehlung	< 0.56		nicht spezifiziert		städtisch: < 88.5 ländlich: < 8.8	

U: erweiterte Messunsicherheit, angegeben für Werte oberhalb der Nachweisgrenze.

¹⁾ Nachweisgrenze;

²⁾ Summe von x NO und x NO₂.

4 Prüfergebnisse eines modernen Null-Luft-Generators für NO₂, NO und CO.