

Rückführbare Referenzen für fluorierte Treibhausgase

Der Schutz des Klimas ist eine der grössten ökologischen und wirtschaftlichen Herausforderungen der Menschheit. Für klassische Treibhausgase produziert die Metrologie bereits international vergleichbare Referenzen – nicht so für andere hochpotente Treibhausgase wie die fluorierten Kohlenwasserstoffe. Für zwei typische Vertreter hat das METAS mit einem ausgeklügelten Verfahren die weltweit ersten rückführbaren Referenzen hergestellt.

DAVID LEHMANN

An der Klimakonferenz in Paris verabschiedeten letztes Jahr 195 Länder ein bindendes Abkommen, das den globalen Temperaturanstieg auf deutlich weniger als zwei Grad begrenzen soll. Dafür bedarf es einer Reduktion von CO₂-Emissionen und langfristig den Ausstieg aus den fossilen Rohstoffen. Nebst den bekannten Treibhausgasen CO₂, Methan und Lachgas, rücken in Zukunft fluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW) in den Fokus. Sie besitzen ein sehr viel höheres Klimaerwärmungspotential und jedes Jahr werden hunderttausende Tonnen davon produziert. Die chlorfreien Ersatzstoffe der FCKW schädigen zwar nicht mehr die Ozonschicht, FKW gehören jedoch zu den potentesten Treibhausgasen überhaupt, siehe Kasten.

Den FKW auf der Spur

Erst in den letzten Jahren gelang es Empa-Forschern auf dem Jungfrauoch einen neuen fluorierten Kohlenwasserstoff der vierten Generation – HFO-1234yf – nachzuweisen [1]. Frühere Generationen von FKW misst man dort oben, auf 3580 Metern über Meer, schon länger: An dieser Beobachtungsstation, die auch Teil des globalen AGAGE-Netzwerks [2] ist, werden die kontinuierlich steigenden Konzentrationen von HFC-125 (seit 2000) und SF₆ (seit 2008) gemessen. «Es gibt dutzende FKW und mit der Herstellung der beiden rückführbaren Referenzen HFO-1234yf und HFC-125 haben wir eine erste Lücke geschlossen», erklärt Céline Pascale. Die Konzentration der FKW müsse man von Anfang an überwachen, wolle man ihre Auswirkungen auf die Umwelt kennen, ergänzt Bernhard Niederhauser. Die beiden sind Co-Leiter des Projektes «AtmoChemECV» [3] und



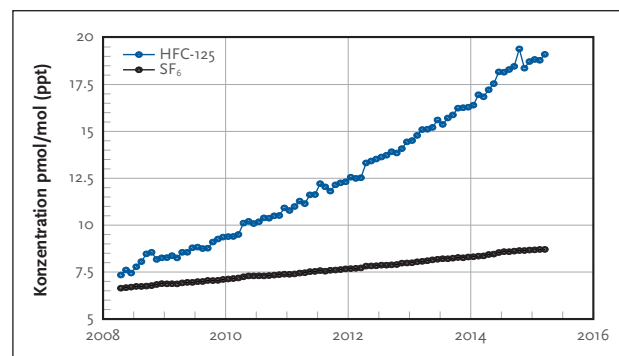
1: Rückführbare Referenzen vom METAS werden unter anderem von der Empa auf dem Jungfrauoch eingesetzt.

Partner des EMRP-Projektes «HIGHGAS» [4]. Beide arbeiten im Labor Gasanalytik und haben zusammen mit Myriam Guillevic die Methoden etabliert, um die ersten auf das Internationale Einheitensystem (SI) rückführbaren Referenzen herzustellen. Damit werden Messdaten für die Wissenschaft und Entscheidungsträger aus Politik und Verwaltung weltweit und über lange Zeiträume vergleichbar.

Permeator in der Magnetschwebwaage

Verdünnen und einschliessen – das Prinzip, um rückführbare Referenzen herzustellen ist nicht kompliziert. Die praktische Umsetzung hingegen ist herausfordernd, weil bei «Konzentrationen an der Nachweisgrenze» geringste Einflüsse ausgeschlossen, bzw. quantifiziert werden müssen. Deshalb ist die Magnetschwebwaage nicht aus Glas, sondern aus Stahl, dessen spezielle Beschichtung Adsorptionsphänomene minimiert. Dank diesen Spezialanfertigungen wurde die rückführbare Generierung von reaktiven Gasen überhaupt erst möglich. Um Standards mit kleinen Unsicherheitsbudgets herzustellen, braucht es zudem viel Erfahrung.

Am Anfang des Prozesses stehen die reinen chemischen Verbindungen, HFO-1234yf und HFC-125, als farblose Flüssigkeiten in je einem Permeator. Unter Permeation (lateinisch permeare, durchdringen) versteht man den Vorgang, bei dem ein Stoff einen Festkörper durchdringt. «Es verdampft nicht einfach, sondern permeiert durch die Membran», präzisiert Myriam Guillevic den Vorgang. Durch die Permeation werde



2: Atmosphärische Konzentration von HFC-125 und SF₆, gemessen auf dem Jungfrauoch. Daten: AGAGE [2].



3: Céline Pascale kontrolliert die Gewichtsstücke der Magnetschwebewaage, die sich abwechselnd selbst kalibriert und die Substanzabgabe – im Bereich von Nanogramm bis Mikrogramm pro Minute – misst.



4: Apparatur für dynamisches Verdünnen: Um die Atmosphären-Konzentration (wenige ppt) der Referenz zu erreichen, verdünnt Dr. Myriam Guillevic das Gas aus der Stahlflasche mit hochreiner Luft.

der Prozess stabiler und der Massenverlust auf der Magnetschwebewaage konstanter und genauer bestimmbar.

Die hochpräzise Magnetschwebewaage erlaubt es, unter kontrollierten Umgebungsbedingungen (Druck und Temperatur) berührungsfrei und kontinuierlich zu wiegen. Dabei ist der Permeator nicht direkt auf der Waage platziert, sondern hängt an einem so genannten Schwebemagneten in einem geschlossenen System. Alle drei Minuten wird gewogen. In der Zwischenzeit kalibriert sich die Waage mit einem automatisierten System selber. «Mit zwei Gewichtsstücken unterschiedlicher Masse, aber gleichen Volumens, um den Luftauftrieb zu kompensieren», erklärt Myriam Guillevic. So wird abwechselnd die Waage kalibriert und die Substanzabgabe im Permeator bestimmt – letztere liegt in der Größenordnung von einigen Nanogramm bis Mikrogramm pro Minute. Da diese Messungen an der Grenze des Messbaren stattfinden, müssen sie über mehrere Stunden durchgeführt werden, um einen verlässlichen Mittelwert erhalten zu können. Aus dem Masseverlust im Permeator und dem Volumenstrom (0.3 L bis 5 L pro Minute) errechnet sich die Konzentration.

Dynamisch verdünnt in die Kühlfalle

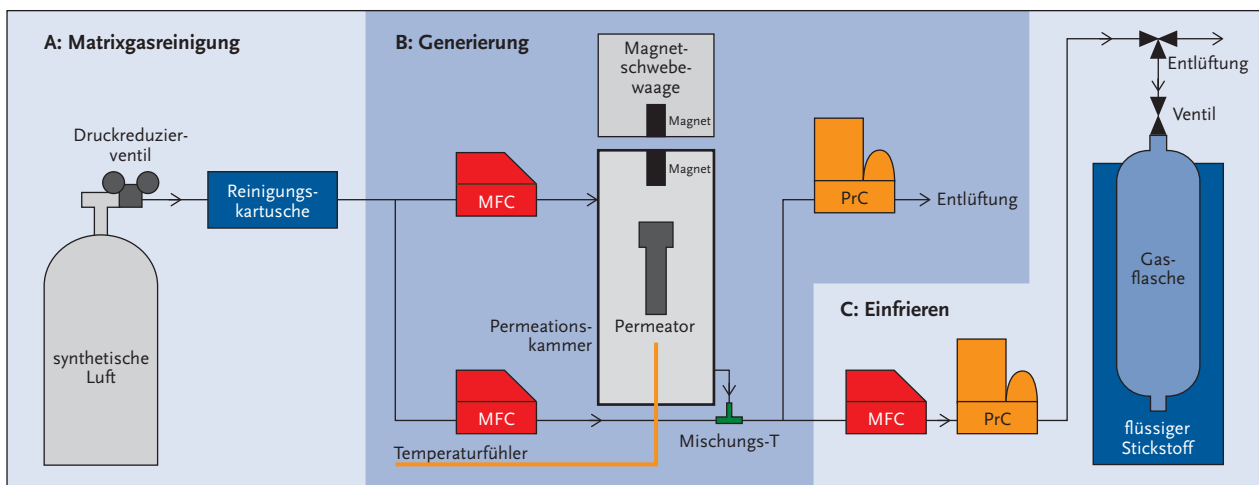
Mit dem Strom aus synthetischer Luft gelangt die Substanz zu einem Mischer, der sie dynamisch verdünnt, also aktiv mit einem weiteren Strom aus synthetischer Luft verwirbelt. Die Technologie des dynamischen Verdünnens mit «Massflow-

controllern» wird im Labor seit Jahren angewendet [3, 4]. Gemischungen mit Analyten wie NO_2 , NH_3 , SO_2 oder Benzen werden so hergestellt. Dank modernster Infrastruktur und Erfahrung konnte das Verfahren für die FKW adaptiert werden. Neu bei den FKW sind allerdings die Analysengeräte, die nicht ohne weiteres transportiert werden können.

Die FKW-Referenz wird deshalb mittels «Cryo-filling» in Stahlflaschen gefüllt und zu den Geräten der Kunden transportiert. Dazu nutzt man eine sogenannte Kühlfalle: eine Stahlflasche, die speziell für diese Anwendung im METAS hergestellt wurde, ist in ein Bad aus flüssigem Stickstoff (-196°C) eingetaucht. Das Luft-Substanz-Gemisch wird mit leichtem Überdruck in die kalte Stahlflasche geleitet. Das Verfahren hat den Vorteil, dass kein Kompressor und nur Ventile ohne Teflondichtungen zum Einsatz kommen. Beides wären unerwünschte Faktoren, welche die Referenz kontaminieren könnten.

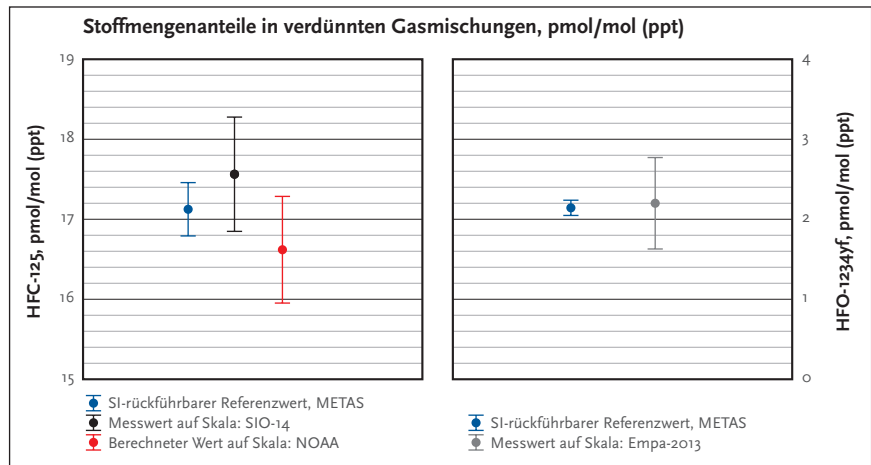
Konzentration: Eins zu einer Milliarde

Die 2.25-L-Stahlflasche, gefüllt mit 10 bar der Referenz, erreicht sicher verpackt die Benutzer. In diesem Fall die Empa, die als Teilnehmerin des HIGHGAS-Projekts mit dieser Referenz, unter anderem auf dem Jungfraujoch, erste Messungen durchführt. Für die beiden FKW-Referenzen HFO-1234yf und HFC-125 wurden Konzentrationen von rund 85 pmol/mol (ppt) hergestellt, die vor Ort weiter auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden können.



5: Synthetische Luft erreicht nach der Reinigung das geschlossene System der Magnetschwebewaage, wo ein Permeator die Luft mit der reinen Substanz anreichert. Aus dem Masseverlust im Permeator und den Volumenstrom errechnet sich die Konzentration der Referenz. Sie wird dynamisch verdünnt, bevor sie in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Zylinder eingeschlossen wird. MFC: Mass Flow Controller; PrC: Pressure Controller.

5: Für HFC-125 (links) stimmt die SI-Skala des METAS innerhalb der Messunsicherheit mit den bisherigen Skalen von NOAA (amerikanischer Wetterdienst) und SIO (Universitätsinstitut) überein. Für HFO-1234yf (rechts) gibt es noch keine internationale Skala. Hier stimmt die SI-Skala des METAS bei deutlich kleinerer Unsicherheit mit derjenigen der Empa überein.



«Erste Resultate haben gezeigt, dass die rückführbaren Referenzen mit verkleinerter Unsicherheit, sehr gut mit den bisher eingesetzten Referenzen übereinstimmen» kommentiert Céline Pascale die Resultate.

Eine Nische wird besetzt

«Mit der Herstellung von Gasgemischen für sehr tiefe Stoffmengenanteile haben wir gezeigt, dass wir nebst konventionellen Klimavariablen unser Wissen auch für rückführbare FKW-Referenzen einbringen können», erklärt Bernhard Niederhauser. In enger Zusammenarbeit mit der Empa, MeteoSchweiz und dem Oeschger Zentrum für Klimaforschung der Universität Bern werden künftig Verfahren zur Bereitstellung von Gasgemisch-Referenzen entwickelt. Die Verfügbarkeit von FKW-Referenzen wird ausgebaut – damit kann das METAS zu langfristig stabileren und vergleichbareren Klimadaten beitragen.

Referenzen

- [1] Vollmer et al., Environ. Sci. Technol., 2015, 49, pp 2703–2708.
- [2] Advanced Global Atmospheric Gases Experiment, <http://agage.mit.edu/>
- [3] www.metas.ch/metas/de/home/fabe/gasanalytik.html
- [4] <http://projects.npl.co.uk/highgas/>
- [5] Niederhauser, Chimia, 2009, 63, pp 650–656.
- [6] Niederhauser and Barbe, Metrologia, 2002, 39, pp 573–578.



Dr. Myriam Guillevic, Céline Pascale, Bernhard Niederhauser

Kontakt:
+41 58 387 01 11
gas@metas.ch

Generationen von halogenierten Kohlenwasserstoffen

Freigesetztes Chlor von Kühlmitteln der ersten Generation zerstört in der Stratosphäre die schützende Ozonschicht. Das Montrealer Protokoll von 1987 verbannte die chlorhaltigen FCKW und legte weltweit einen verbindlichen Ausstieg für Produktion und Verwendung fest. Die chlorfreien Fluorkohlenwasserstoffe (FKW) schienen ideale Ersatzstoffe, weil sie die Ozonschicht nicht angreifen. Jedoch sind es äusserst langlebige und extrem potente Treibhausgase – einige sogar bis zu 10.000-mal stärker als CO₂. Ein Kilogramm Pentafluorethan (HFC-125; Treibhauspotential 3500) hat einen Erwärmungseffekt von 3,5 Tonnen CO₂. Eine wesentlich kürzere Lebensdauer und kleineres Treibhauspotential hat das FKW der 4. Generation: HFO-1234yf. Es wird jedoch in der Atmosphäre innerhalb Wochen zu stabiler Trifluoressigsäure abgebaut, die für viele Organismen toxisch ist.

Den Beitrag, den FKW weltweit zum Treibhauseffekt leisten, liegt heute bei rund 2 Prozent. Durch die voraussichtliche Reduktion der globalen CO₂-Emissionen und abhängig davon, wie stark wir FKW künftig nutzen, könnte dieser Wert im Jahr 2050 auf bis 20 Prozent ansteigen. FKW finden heute überwiegend Verwendung als: Kältemittel in Klimaanlage, Treibgas in Sprays, Treibmittel in Schäumen und Dämmstoffen sowie als Feuerlöschmittel.

Trivialname	HFO-1234yf oder HFC-1234yf	HFC-125	SF ₆
Chemischer Name	(2,3,3,3-Tetrafluorpropen)	(1,1,1,2,2-Pentafluorpropen)	(Schwefelhexafluorid)
Treibhauspotential	4	3500	23 000
Rückführbare Referenz	METAS, 2015	METAS, 2015	Geplant 2016

Références tracables: pour une meilleure compréhension du climat

La protection du climat est l'un des défis majeurs pour l'humanité. Sur le plan international la métrologie produit déjà des références comparables pour les gaz à effet de serre classiques comme le CO₂, le méthane ou le gaz hilarant. Il n'en est pas de même pour d'autres gaz à effet de serre très puissants, comme les hydrocarbures fluorés (HFC). Ils remplacent les chlorofluorocarbures (CFC) interdits en 1987.

La contribution des HFC à l'effet de serre dans le monde est actuellement encore moindre. Ce taux va cependant augmenter suite à la probable réduction des émissions de CO₂ et en fonction de l'utilisation des HFC. C'est pourquoi METAS a produit les deux premiers gaz de références traçables HFC: HFO-1234yf et HFC-125 dans le cadre du projet EMRP «Highgas».

Pour produire une telle référence, un perméateur libère la substance chimiquement pure dans un flux d'air de grande pureté. La dose de substance libérée, dans des conditions de pression et de température contrôlées, est quantifiée en continu et sans contact au moyen d'une balance à suspension magnétique. La concentration souhaitée (environ un pour un milliard) est obtenue au moyen d'un dilueur dynamique. Il s'agit de concentrations telles qu'on les trouve dans l'atmosphère et, par exemple, telles que celles mesurées par l'Empa au Jungfraujoch.

Les mélanges de références pour les gaz à effet de serre sont développés en étroite collaboration avec l'Empa, MétéoSuisse et le Centre Oeschger de recherche en climatologie de l'université de Berne. Ainsi, METAS peut contribuer à des données climatiques plus stables et plus comparables à long terme.

Campioni di riferimento per una migliore comprensione del clima

La protezione del clima è una delle più grandi sfide dell'umanità. Per i gas ad effetto serra classici quali il CO₂, il metano e il protoossido di azoto (gas esilarante) la metrologia produce già campioni di riferimento comparabili a livello internazionale – non è così per altri gas ad effetto serra molto potenti come gli idrocarburi fluorurati (HFC). Questi ultimi sostituiscono i CFC contenenti cloro vietati nel 1987, che distruggono lo strato di ozono.

A livello mondiale il contributo degli HFC all'effetto serra è ancora modesto. A causa della probabile riduzione delle emissioni di CO₂ e in funzione dell'utilizzazione degli HFC questo valore aumenterà. Il METAS ha perciò prodotto i primi due campioni di riferimento di HFC riconducibili a campioni nazionali: HFO-1234yf e HFC-125 nell'ambito del progetto EMRP «Highgas».

Per produrre tali campioni di riferimento, un reattore di permeazione immette la sostanza chimica pura in un flusso di aria purissima. L'immissione della sostanza, in condizioni di temperatura e pressione controllate, viene quantificata senza contatto e in continuazione mediante una bilancia a sospensione magnetica di alta precisione. La concentrazione desiderata (circa uno a 1 miliardo) viene impostata mediante un diluente dinamico. Tali concentrazioni sono presenti nell'atmosfera e vengono ad esempio misurate dall'Empa sul Jungfraujoch.

L'offerta di campioni di riferimento per gas ad effetto viene ampliata in stretta collaborazione con l'Empa, MeteoSvizzera e l'Oeschger Zentrum für Klimaforschung (Centro Oeschger per la ricerca sui cambiamenti climatici) dell'Università di Berna – in tal modo il METAS può contribuire alla fornitura di dati climatici più stabili e più comparabili a lungo termine.

Traceable references for a better understanding of the climate

Climate protection is one of the greatest challenges facing mankind. Metrology already produces internationally comparable references for classic greenhouse gases such as CO₂, methane or nitrous oxide – but not for other highly potent greenhouse gases such as hydrofluorocarbons (HFCs). These are used to replace the chlorinated ozone-layer depleting CFCs banned in 1987.

The contribution to the greenhouse effect made by HFCs worldwide is still small at the present time. As a result of the anticipated CO₂ reduction and depending on the use of HFCs, this value will increase. METAS has therefore produced the first two traceable HFC references: HFO-1234yf and HFC-125 in the framework of the «Highgas» EMRP project.

To produce a reference of this type, a permeator releases the pure chemical substance in an ultra-clean air stream. The substance released under controlled pressure and temperature conditions is quantified continuously and contact-free by means of a high-precision magnetic suspension balance. The desired concentration (around one part per billion) is adjusted by means of a dynamic diluter. These are concentrations such as occur in the atmosphere and are measured by the Empa on the Jungfraujoch for example.

The range of references for greenhouse gases is being expanded in close collaboration with the Empa, MeteoSchweiz and the University of Bern's Oeschger Centre for Climate Change Research enabling METAS to contribute to more stable and more comparable climate data for the long term.