GAW-SCHWEIZ

REFERENZEN FÜR HALOGENIERTE VOCS IN DER ATMOSPHÄRE

Um schädliche halogenierte Substanzen in der Atmosphäre vergleichbar zu messen, sind SI-rückführbare Referenzen notwendig. Das METAS stellt als erstes Metrologieinstitut seit 2015 solche Referenzen her.

TEXT: TOBIAS BÜHLMANN, EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR METROLOGIE METAS

In der Atmosphäre findet man eine Vielfalt von halogenierten, flüchtigen organischen Verbindungen (halogenierte VOCs). Diese halogenierten VOCs stammen aus Kälteanlagen, Kühlschränken, Treibgasen für Spraydosen oder wurden als Lösungsmittel eingesetzt. Zu den halogenierten VOCs gehören auch die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), welche das Ozonloch verursachten und deshalb im Rahmen des Montreal-Protokolls verboten wurden. Die FCKWs wurden danach durch teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe und chlorfreie Alternativen ersetzt, die sich aber als starke Treibhausgase entpuppten und deshalb auch im Montreal- wie auch im Kyoto-Protokoll reguliert wurden. Im Jahr 2019 verursachten halogenierte VOCs rund 15 Prozent vom gesamten anthropogenen Strahlungsantrieb. Halogenierte VOCs haben somit einen grossen Einfluss auf unser Klima und wurden deshalb von «Global Climate Observing System» (GCOS) als «essential climate variable» eingestuft. Die neueste Generation von halogenierten VOCs, die sogenannten Hydrofluorolefine (HFOs), sind keine starken Treibhausgase. Es wird aber vermutet, dass deren Abbauprodukte schädliche Auswirkungen auf die Umwelt haben. Dies unterstreicht die Wichtigkeit, sämtliche in der Atmosphäre vorhandenen halogenierten VOCs weltweit, vergleichbar und genau messen zu können.

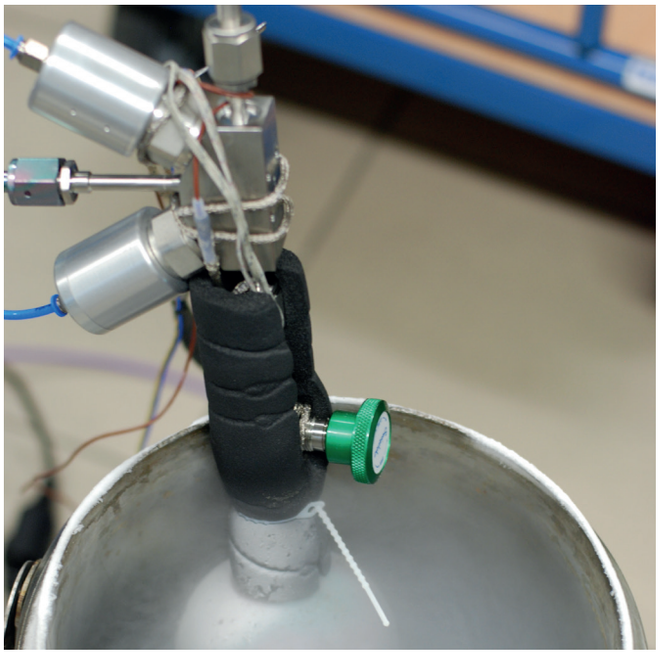
Doch dies ist nicht einfach, da diese Substanzen in der Atmosphäre in sehr tiefen Anteilen vorkommen. Zum Beispiel kommt das Kältemittel «HFO-1336mzzZ» auf eine Billion Teilchen in der Atmosphäre weniger als einmal vor. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass nur hochspezialisierte Institutionen wie die GAW-Messstationen (Global Atmosphere Watch) oder die Netzwerke der AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) und NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) solche Messungen überhaupt durchführen können. Doch es reicht nicht einfach zu messen, denn die Messgeräte müssen mit hochpräzisen, SI-rückführbaren Referenzgasen kalibriert werden. Und genau da, wenn es um SI-rückführbare Referenzgase geht, kommt das Eidgenössische Institut für Metrologie METAS ins Spiel. SI-rückführbar bedeutet, dass ein Messwert durch eine ununterbrochene Kette von Kalibrierungen auf einen anerkannten Standard – in diesem Falle auf das Internationale Einheitensystem SI – bezogen sind. Dadurch werden Messungen für die Wissenschaft und Entscheidungstragende aus der Politik und Verwaltung über lange Zeit unabhängig von Ort und Messmethode vergleichbar. Den meisten langfristig etablierten Aufzeichnungen von halogenierten VOCs fehlt es jedoch an SI-rückführbaren Referenzgasen. Das METAS hat in den Jahren 2016 und 2021 zwei Sets von SI-rückführbaren Referenzgasen für insgesamt zehn halogenierte VOCs hergestellt, um die Datenqualitätsziele von GAW zu unterstützen und Messungen vergleichbar zu machen.

REFERENZGASE FÜR HALOGENIERTE VOCS MÜSSEN HOCHPRÄZISE SEIN UND DIE KLEINSTMÖGLICHE MESSUNSICHERHEIT AUFWEISEN.

REFERENZGASE HERSTELLEN

Referenzgase müssen ähnliche Konzentrationen aufweisen, wie sie in der Atmosphäre vorherrschen. Mit einer eigens dafür entwickelten Anlage «bauen» wir am Eidgenössischen Institut für Metrologie METAS im Labor Gasanalytik quasi Aussenluft nach, von der wir ganz genau wissen, was drin ist. Referenzgase für halogenierte VOCs müssen hochpräzise sein und die kleinstmögliche Messunsicherheit aufweisen.

Die Herstellung des SI-rückführbaren Referenzgases folgt dem Prinzip «Permeation, Verdünnung und Abfüllung». Die praktische Umsetzung ist herausfordernd, da die Konzentrationen der Referenzgase nahe der Nachweisgrenzen sind. Jede noch so kleine Verunreinigung und jeglicher Verlust müssen ausgeschlossen werden. Am Anfang des Prozesses steht ein reines halogeniertes VOC, welches in einen



Ein Edelstahlzylinder im Flüssigstickstoff wird mit einem SI-rückführbaren Referenzgas gefüllt. Foto: zvg

Die blau-violette Färbung an der Oberläche der Edelstahlzylinder stammt von einer speziellen Beschichtung, welche verhindert, dass VOCs auf den Oberflächen kleben bleiben. Foto: zvg

sogenannten Permeator (lateinisch: permeare, durchdringen) gefüllt wurde. Dieser Permeator besteht aus einer Membran, durch die bei stabiler Temperatur und Druck eine konstante Menge des reinen halogenierten VOCs permeiert, also austritt. Nun muss berührungslos gemessen werden, wie viel vom halogenierten VOC durch diese Membran permeiert. Dies wird erreicht, indem der Massenverlust des Permeators über die Zeit unter kontrollierten Umgebungsbedingungen mittels einer sogenannten Magnetschwebewaage kontinuierlich bestimmt wird. Da der Gewichtsverlust des Permeators bei bloss 100 bis 500 Nanogramm pro Minute liegt, dauern die Messungen oft mehrere Tage bis ein stabiler Messwert des Massenverlusts vorliegt. Während dieser Messung hängt der Permeator in einer Permeationskammer, durch die eine definierte Menge Gas geleitet wird. Aus dem Massenverlust des Permeators und diesem Gasstrom errechnet sich die Konzentration des Referenzgases. Diese Konzentration ist noch deutlich über derjenigen der Atmosphäre, weshalb das Referenzgas über zwei Stufen verdünnt werden muss.

REFERENZGASE ABFÜLLEN

Damit das Gas zu den Messstationen transportiert werden kann, wird es in Edelstahlzylinder mittels eines «Cryo-Filling System» abgefüllt, das am METAS speziell für diese Anwendung entwickelt wurde. Das METAS macht sich hier das Prinzip der Kühlfalle zunutze: Der zu füllende Zylinder wird in ein mit Flüssigstickstoff gefülltes Gefäss gestellt. Flüssigstickstoff ist mit -196 Grad Celsius extrem kalt und verflüssigt das Gas, das in den kalten Zylinder fliesst. Das «Cryo-Filling System» steuert die Menge an Gas und die Füllzeit sehr genau. Nach dem Befüllen muss der Zylinder aufgetaut werden und anschliessend ist das SI-rückführbare Referenzgas bereit für die Kalibrierung von Messgeräten. Mit diesen SI-rückführbaren Referenzgasen trägt das METAS zu langfristig stabileren und vergleichbareren Klimadaten bei. ■

WEITERE INFORMATIONEN
metas.ch/metas/de/home/fabe/gasanalytik/AtmoChemECV.html

KONTAKT
tobias.buehlmann@metas.ch

GAW KURZ ERKLÄRT

Das GAW-Programm (WMO Global Atmospheric Watch) ist eine Partnerschaft von über 100 Ländern, um die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre mit einem weltweiten Netzwerk von Messstationen z. B. für Treibhausgase, Aerosole und Strahlung zu überwachen. GAW-CH-Partnerinstitutionen führen langfristige Beobachtungen der atmosphärischen Zusammensetzung und Forschungsprojekte durch. Zudem werden im Auftrag der WMO-Zentren für Kalibrierung und Qualitätssicherung und eine Stationsmetadatenbank betrieben. Das Swiss GAW/GCOS Office bei MeteoSchweiz koordiniert das nationale Programm.

WEITERE INFORMATIONEN
meteoswiss.ch/gaw

KONTAKT
gaw-gcos@meteoswiss.ch

Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement des Innern EDI
Bundesamt für Meteorologie und Klimatologie MeteoSchweiz