

Messfehler bei PIDs (Photoionisationsdetektoren) Strategien zur Verbesserung der Qualität der Messergebnisse

Wasserdampfproblematik

Es ist bekannt, dass Wasserdampf das Signal eines PIDs (Photoionisationsdetektors) beeinflussen kann. Der überwiegende Anteil aller Messprobleme mit PIDs lässt sich vermutlich auf dieses Phänomen zurückführen.

Über den Einfluss des Wasserdampfes auf das PID-Signal in Summen-Messgeräten liegen kaum gesicherte Erkenntnisse vor. Deshalb wurde das Verhalten verschiedener kommerzieller Messgeräte mit PID gegenüber unterschiedlichen Wasserdampfkonzentrationen eingehender untersucht. Neben vier Geräten zweier Hersteller, die aktuell noch am Markt erhältlich sind, wurde ein weiteres Gerät eines dritten Herstellers getestet, das mittlerweile durch ein Nachfolgemodell abgelöst wurde. Ziel war es auch festzustellen, inwieweit Aussagen über das Verhalten für PIDs allgemeingültig sind, bzw. sich von Modell zu Modell unterscheiden.

Wie funktioniert ein PID?

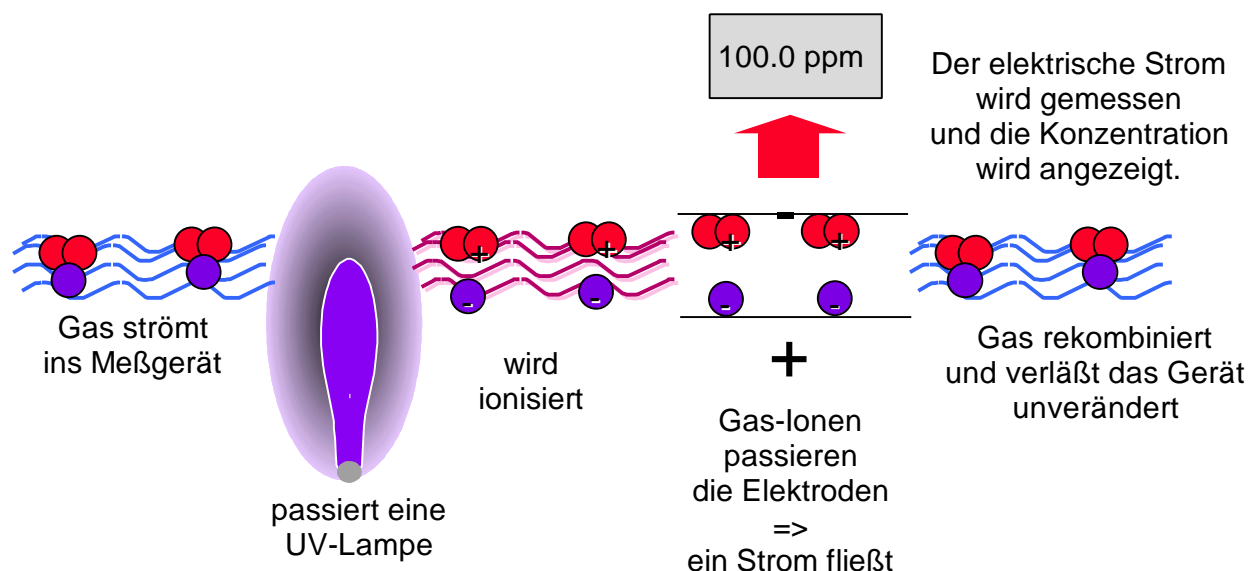


Abb.1 Funktionsprinzip eines PID

Dem Funktionsprinzip eines PID liegen folgende Vorgänge zugrunde (vgl. Abb.1):

- a) Das Messgas wird an einer UV-Lampe vorbeigeführt, deren Strahlung energiereich genug ist, die Moleküle der meisten der in dieser Gas enthaltenen organischen Verbindungen zu ionisieren. Dieser Vorgang läuft im wesentlichen zweistufig ab: zuerst werden die Moleküle in einen angeregten Zustand überführt, und danach erst baut das Molekül aus diesem Zustand Energie ab, indem Elektronen emittiert und somit Ionen gebildet werden.
- b) Dieses ionisierte Gas passiert eine Messzelle bestehend aus zwei Elektroden (vielfach als Gitternetz ausgeführt) und dazwischen angeordneten Distanzstücken zur elektrischen Isolation (häufig aus PTFE).
- c) Wird zwischen den beiden Elektroden eine Spannung angelegt (Werte um 20 V bis 150V sind üblich) kann ein Strom gemessen werden, der zur Konzentration der Ladungsträger und damit zur Konzentration der Messkomponente proportional ist.

Anderweitige Mechanismen des Ladungstransportes führen zu einer Erhöhung des PID- Signals und damit zu einem Mehrbefund. Eine Änderung des Proportionalitätsfaktors zwischen Strom und Konzentration, kann zu einer Abnahme des PID-Signals und damit zu einem Minderbefund führen. Dieser Effekt kann dadurch hervorgerufen werden, dass z.B. die Ionenausbeute oder die Ionenbeweglichkeit beeinflusst wird.

Quencheffekt und dessen Einfluss auf das PID-Signal

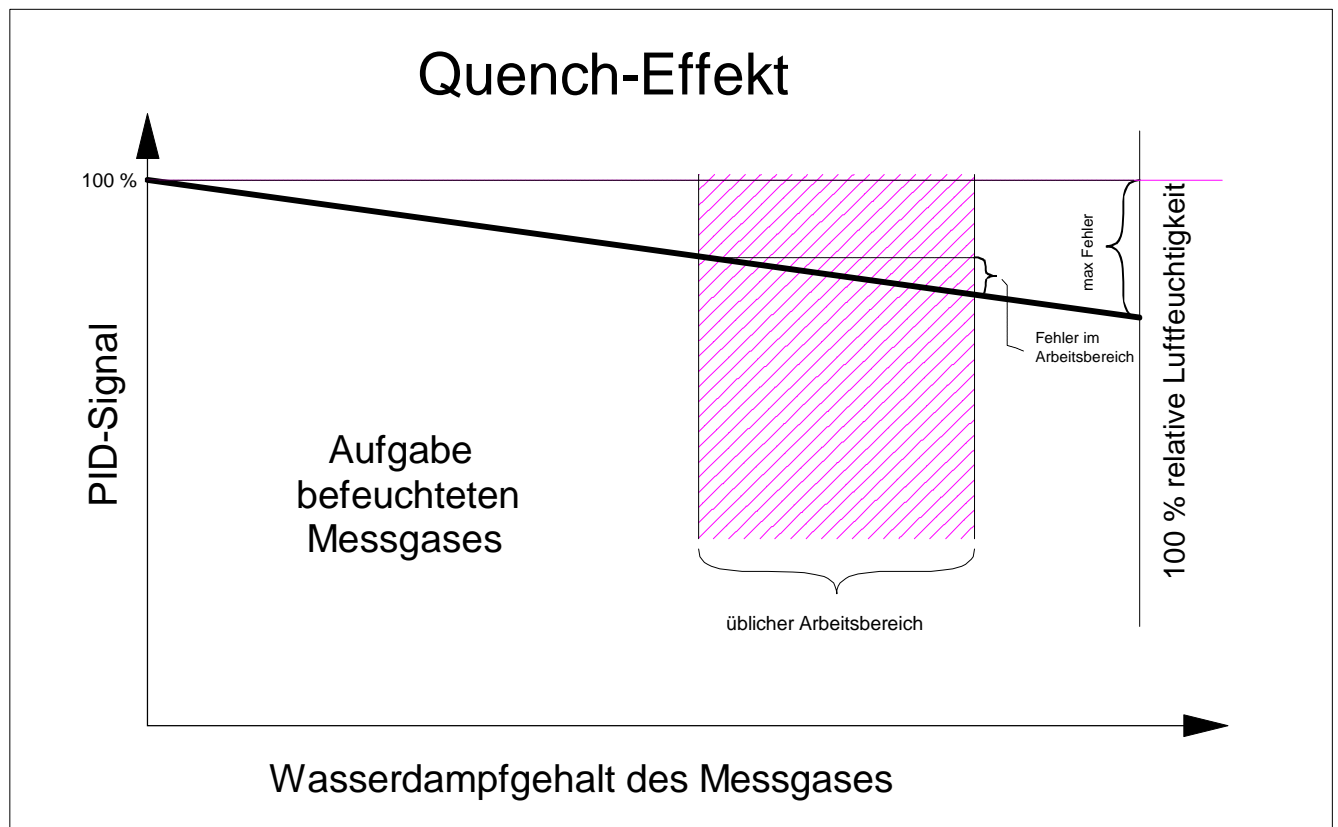


Abb 2 Quencheffekt des Wasserdampfes auf das PID-Signal

Der erste Effekt wirkt wie ein Quench-Vorgang auf die Empfindlichkeit, auch wenn es wissenschaftlich nicht abgesichert ist, dass physikalisch tatsächlich Quenchen vorliegt.

Abb.2 zeigt wie sich der Quencheffekt auf das PID-Signal bemerkbar macht. Wenn man einem PID Prüfgas mit einer definierten Konzentration, beispielsweise die Modellkomponente Isobuten in Luft anbietet und dann das Prüfgas sukzessive mehr und mehr angefeuchtet, so wird mit zunehmender Befeuchtung die Messwerte vom Anfangswert (Kalibrierwert) auf 70 bis 80 % des Anfangswertes abfallen. Entsprechend bedeutet dies einen Minderbefund von maximal 20 bis 30 %.

Weitergehende Tests haben ergeben, dass die Unterschiede zwischen den einzelnen Geräten weniger daran liegen, dass verschiedene Gerätemodelle zum Einsatz kamen, sondern vielmehr in der individuellen Streuung innerhalb eines Gerätemodells.

Um vor dem Hintergrund dieser Messergebnisse den Fehler bei realen Messaufgaben abzuschätzen, muss man berücksichtigen, dass bei üblichen Messbedingungen die relative Feuchte üblicherweise zwischen 60 % rH bis 80 % rH) liegt. Im Gegensatz zum trockenen Prüfgas liegen die Abweichungen innerhalb dieses Arbeitsbereiches nur in der Größenordnung von 5% bis 10 %.

Kalibrierung mit befeuchtetem Prüfgas

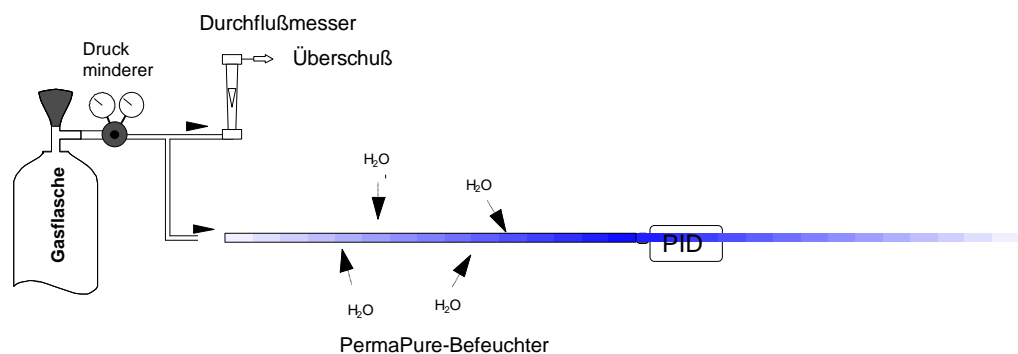


Abb. 1 Befeuchtung des Kalibriergases

Dass in der Regel trockeneres Prüfgas zur Kalibrierung verwendet wird, verursacht den wesentlichen Fehler. Dieser kann erheblich reduziert werden, wenn mit Hilfe eines einfachen Nafion^{®1}-Schlauches (des Herstellers Perma Pure^{®2}) das Prüfgas aus der Umgebungsluft auf mehr als $\frac{3}{4}$ der Umgebungsfeuchte angefeuchtet wird. Dazu muss lediglich der Nafion[®]-Schlauch in die Prüfgasversorgung zwischen Gasflasche und Messgerät geschaltet werden (siehe Abb.3)

Es ist noch nicht ganz geklärt, worin die Ursachen dieses Einflusses von Wasserdampf auf das PID-Signal liegen. Wasserdampf könnte auf zwei Wegen das Messsystem stören. Zum einen kann

¹ Nafion ist ein eingetragenes Warenzeichen der Firma E.I.DuPont

² PermaPure ist ein eingetragenes Warenzeichen der Firma Perma Pure Inc.

Wasserdampf die Ionenbildung behindern, indem der angeregte Zwischenzustand eben „gequencht“ wird. d.h. der angeregte Zustand kann die Energie durch Wechselwirkung mit den Wasserdampfmolekülen ohne Ionenbildung abbauen. Zum anderen können sich Wassermoleküle an die schon gebildeten Ionen bzw. Elektronen anlagern, wobei mit zunehmender Masse der Ladungsträger die Ionenbeweglichkeit abnimmt.

Manche Hersteller haben die Strategie verfolgt, diesen Fehler zu reduzieren, indem die Feuchte separat gemessen und das PID-Signal durch Kompensation korrigiert wird. Andere Hersteller, so auch die Firma RAE-Systems, haben auf diese Technik verzichtet, da Wasserdampf auf verschiedene Messkomponenten unterschiedlich quenchend wirkt, und somit der Fehler immer nur für eine Messaufgabe exakt kompensiert werden kann.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Methan und andere niedermolekulare Kohlenwasserstoffe in höheren Konzentrationen einen ähnlichen Effekt verursachen. Diese Abweichung fällt erst bei hohen Methankonzentrationen ins Gewicht, und ist deshalb insbesondere bei Deponiegasen von Bedeutung.

Als Faustregel kann man davon ausgehen dass mit jedem Prozent (Stoffmengenbruch) Methan der PID-Messwert um 15% geringer ausfällt.

"Parasitäre Leitfähigkeit" und ihr Einfluss auf das PID-Signal

Fabrikneue PIDs zeigen auf Nullluft, unabhängig vom Feuchtegehalt, kein Signal. Dies ändert sich, wenn der PID bestaubt wird. Da ein Messgas mit definiertem Staubgehalt, definierter Partikelfraktion und Zusammensetzung) nur mit unverhältnismäßig großem Aufwand erzeugt werden kann, wurde bei dem in Abb.4 dargestellten Versuch eine unterschiedliche Bestäubung dadurch erreicht, dass dem MiniRAE alle Staubfilter entfernt und das Gerät auf Teppichboden als „Staubsauger“ missbraucht wurde. Danach wurde das Ansprechverhalten des PID auf Feuchte untersucht, indem zunehmend angefeuchtete Nullluft als Messgas aufgegeben und das PID-Signal registriert wurde. Anschließend wurde nochmals bestaubt und das Ansprechverhalten erneut untersucht. Letztendlich wurden drei Bestäubungsgrade realisiert.

Anhand der unterschiedlichen Kurvenverläufe (kaum bestaubt, mittelmäßig bestaubt, stark bestaubt: Kreise) ersieht man, dass der PID mit zunehmender Bestäubung allein auf die Feuchte der Nullluft ein steigendes Signal erzeugt, wobei das Messsignal mit zunehmender Feuchte exponentiell ansteigt.

Abb. 5 zeigt eine Erklärung der Ursache für dieses Verhalten des PID. Das linke Teilbild zeigt schematisch ein PID-Modul mit den beiden Gitternetzen und dem Isolator, der die beiden Gitter elektrisch gegeneinander isoliert. Das PID-Signal ergibt sich aus dem Strom, der zwischen den beiden Gittern fließt und damit aus der Leitfähigkeit der Gasphase.

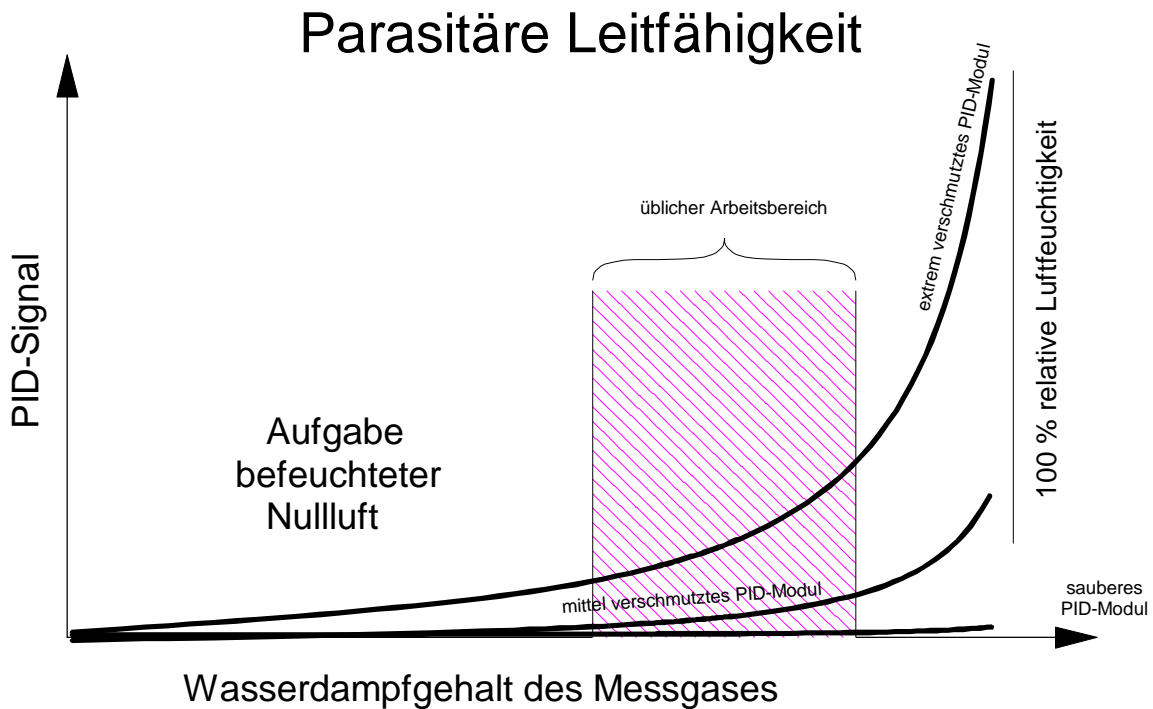


Abb. 4

Einfluss der Staubdeposition auf das PID-Signal

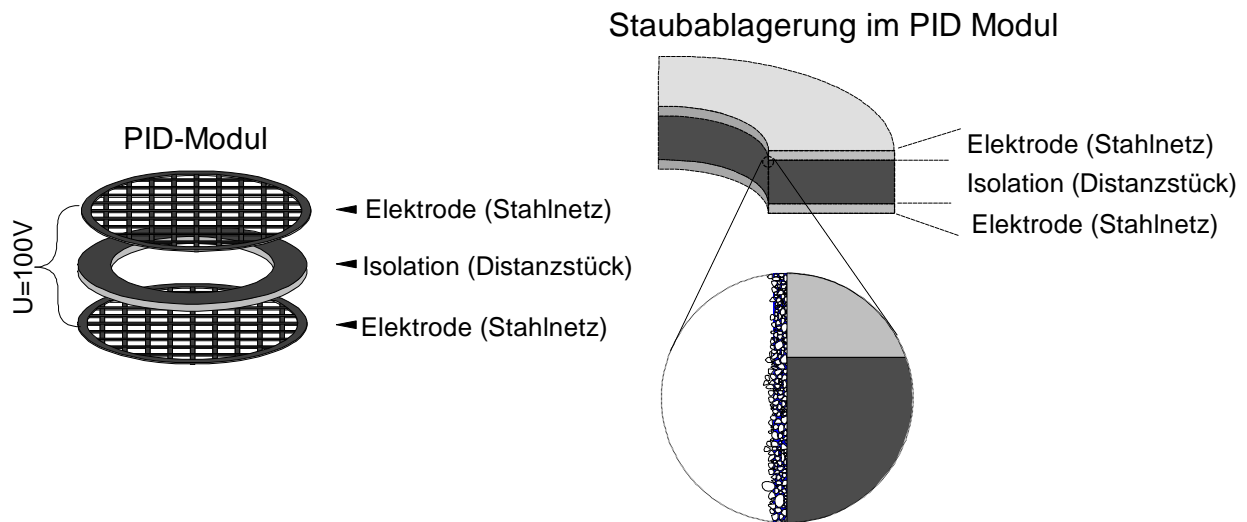


Abb.5 Erklärungsmodell zur „Parasitären Leitfähigkeit“

Bei der Bestäubung wird nun auf dem Isolator eine Staubschicht bzw. hygroskopische Materialien abgeschieden. Der Staub bildet ein Haufwerk mit kleinen Zwischenräumen, in denen es analog zu den Kapillaren eines porösen Materials zur Kapillarkondensation kommen kann. Weiterhin enthält der Staub evtl. auch Salze und stellt somit die Ladungsträger zur Verfügung. Über diese Schicht

kann nun zusätzlicher Strom fließen, weshalb dieses Phänomen als „Parasitäre Leitfähigkeit“ bezeichnet werden kann.

Auch die Tatsache, dass nach einer Reinigung des PID-Moduls dieser Effekt verschwindet, stützt die oben vorgestellte Erklärung.

Da der Bestaubungsgrad keine messbare Größe darstellt, lässt sich leider dieser Effekt prinzipiell nicht kompensieren. Die Hersteller versuchen jedoch die Detektor-Module zu modifizieren, um diese Vorgänge zu verlangsamen und somit die Reinigungsintervalle zu verlängern. Eine Änderung der Strömungsverhältnisse beeinflusst den Abscheidvorgang, Filter reduzieren den Staubeintrag.. Die Detektor-Geometrie und die Wahl des Detektormaterials beeinflussen sicherlich auch diesen Effekt.

Ohne Aufwand kann ein guter Test auf diese „parasitäre Leitfähigkeit“ realisiert werden, indem eine Probe aus der Atemluft entnommen wird. Wie die Erfahrung zeigt, ist Atemluft in guter Näherung eine mit Wasserdampf gesättigte Nullluft (100% rH). Wird unter diesen Bedingungen ein Artefakt-Signal in der Größenordnung von 10 ppm gemessen, so kann der Fehler unter realen Messbedingungen (die in der Größenordnung von maximal 80 % rH liegen) etwa auf ein Viertel dieses Artefakt-Signals von 10ppm abgeschätzt werden.

Wenn der Fehler nicht mehr toleriert werden kann (und das hängt von der Messaufgabe und dem betreffenden Grenzwert ab) kann der Effekt zurückgedrängt werden, indem der PID gereinigt wird. Gemäß der von uns empfohlenen Reinigungsprozedur wird das PID-Modul (die beiden Elektroden und das Distanzstück zur Isolation) in ein Becherglas in Methanol getaucht und ca 20 Minuten im Ultraschallbad gereinigt. Damit konnte bei allen hier getesteten PIDs das Artefakt-Signal auf Wasserdampf deutlich und bei den Geräten der Firma RAE Systems spätestens nach einer Wiederholung der Reinigung durchweg auf null reduziert werden.

Sofern kein Ultraschallbad zur Verfügung steht, hilft auch ein Bad des PID-Moduls in Methanol über mehrere Stunden, wenn das Becherglas hin und wieder leicht geschwenkt. Durch eine Teildemontage des PID-Moduls kann die Effizienz des Reinigungsprozesses verbessert werden, da das Reinigungsmittel in die Zwischenräume eindringen kann.

Um also mit einem PID präzise Messergebnisse zu erzielen, muss die in der Qualitätskontrolle übliche Kalibrierung um einen Schritt ergänzt werden: den Feuchte-Check und ggf. die Reinigung des PID-Moduls.

Die Untersuchungen ergaben als Hauptergebnis, dass dem Einfluss des Wasserdampfes auf das PID-Signal zwei vollständig unabhängige Effekte zugrunde liegen. Sie unterscheiden sich sowohl in ihrem physikalischen Wirkungsmechanismus als auch in der Auswirkungen auf das Mess-Signal.

Tab.1 Ablauf der Qualitätskontrolle eines PID

Ausführung eines Qualitätskontroll-Ablaufes für PIDs

- 1) Feuchte-Check**
d.h. PID-Signal mit Probenahme aus der Atemluft*
Falls der Grenzwert überschritten ist, muss der PID gereinigt werden und der Feuchte-Check und die Reinigungsprozedur wiederholt werden, bis der Feuchte-Check negativ ausfällt.
- 2) Justieren des Nullpunktes mit Nullgas (saubere Frischluft)**
- 3) Justieren der Empfindlichkeit mit Prüfgas (Kalibrieren)**

* Hierbei wird die Ansaugspitze der Probenahmesonde direkt der Atemluft ausgesetzt.

Bevor der Feuchtetest ausgeführt wird, sollte das Gerät mindestens 10 Minuten betrieben worden und auf Betriebstemperatur sein. Wenn das Gerät zuvor kühl gelagert war und sofort nach der Inbetriebnahme mit Feuchte-belasteter Luft beaufschlagt wird, kommt es immer zur Kondensation und zu erhöhten Werten. Ähnliches gilt, wenn das Probegas warm und feucht ist. Falls Wasser in großen Mengen auftritt, geht der Messwert an die Messbereichsgrenze und geht erst nach Stunden bzw. nach externer Trocknung des PID-Moduls wieder auf Null zurück.

Reinigungsintervall

Die Erfahrungswerte für das Reinigungsintervall differieren erheblich und hängen u.a. auch vom Gerätetyp ab. Darüber hinaus gilt: je höher die Staubbelastung (insbesondere in der Feinstaubfraktion) umso kürzer ist das Reinigungsintervall. Für den Einsatz zur Überwachung von Baustellen in der Altlastensanierung sind Reinigungsintervalle unterhalb von 4 Wochen keine Seltenheit, auf der anderen Seite zeigen manche Geräte zur Aufspürung von Kohlenwasserstoffen in Brandasche noch nach 2 Jahren keine Verschmutzungseffekte.

Wie Erfahrungen der Tiefbau-Berufsgenossenschaft zeigen, kann das Reinigungsintervall erheblich verlängert werden, wenn konsequent Filter verwendet und bei Bedarf auch häufiger (im Extremfall einmal täglich!) getauscht werden.

Zusammenfassung der unterschiedliche Einflüsse des Wasserdampfes auf das PID-Signal

Der „Quencheffekt“ wirkt auf die Empfindlichkeit des Gerätes und damit auf die Steigung der in Abb.6 dargestellten Kalibriergeraden. Die „Parasitäre Leitfähigkeit“ verschiebt die Kalibriergerade um einen konstanten Offset (parallel) nach oben. Dieser Effekt führt zu einem Mehrbefund an Kohlenwasserstoffen. Bei fabrikneuen Geräten der neueren Modelle tritt dieser Effekt überhaupt nicht auf, verstärkt sich aber auch bei diesen Geräten mit zunehmendem Gebrauch.

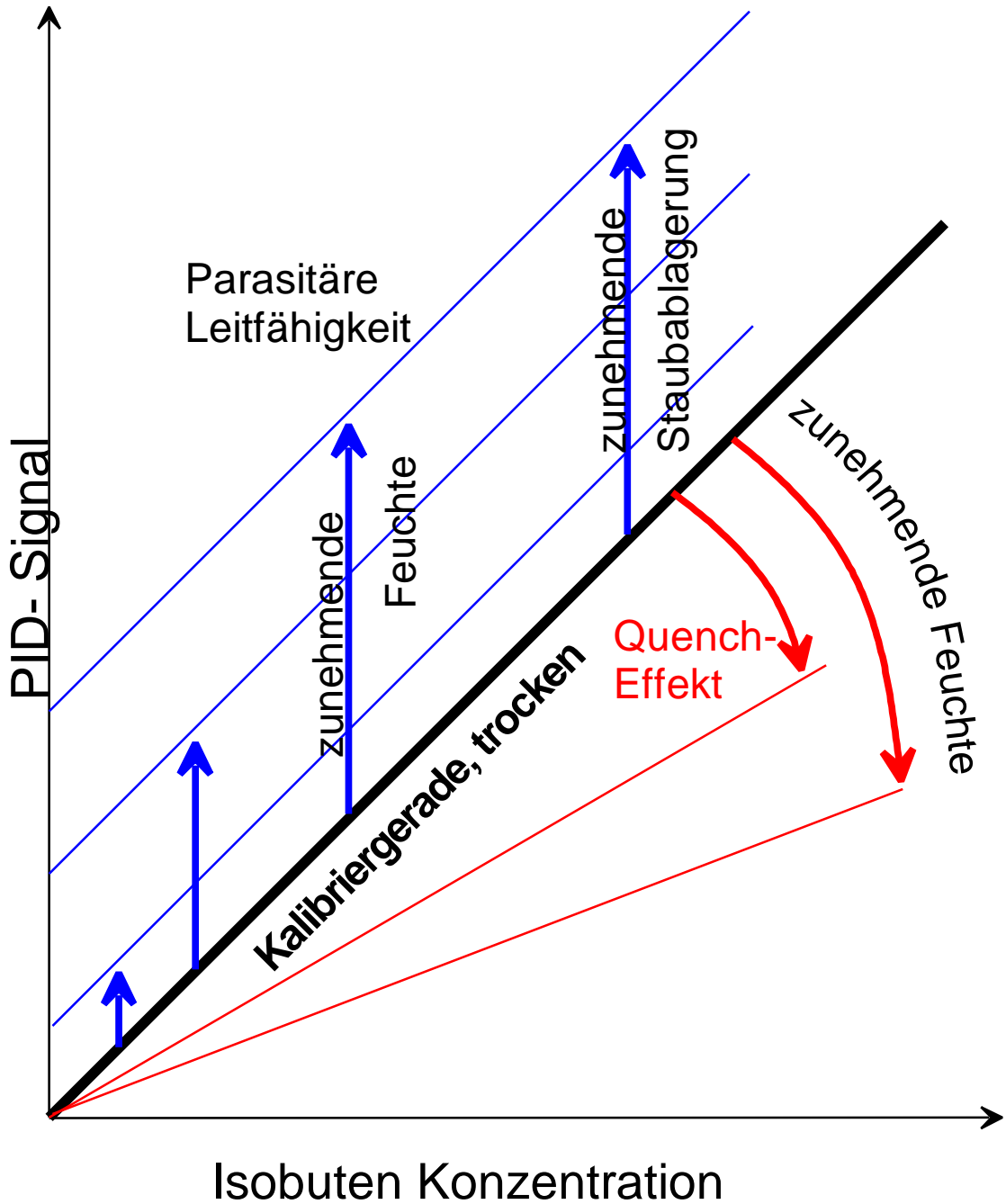
Tab.2 Übersicht über beide Effekte

	Quench-Effekt	„Parasitäre Leitfähigkeit“
Fehler	Minder-Befund	Mehr-Befund
	vorherrschend bei hohen KW- Konzentration (> ca. 200 ppm)	vorherrschend niedrige KW- Konzentration (< ca. 200 ppm)
Wirkung	auf Empfindlichkeit	Nullpunktverschiebung
Abhängigkeit von der H ₂ O-Konzentration	linear	exponentiell
Kompensation	möglich (je nach Messkomponente)	nicht möglich
Minimierung	Prüfgas befeuchten	regelmäßiger Feuchte-Check und ggf. Reinigung

Der Gesamtmessfehler wird bei hohen Konzentration vom Quencheffekt, bei niedrigen Konzentrationen von der „Parasitären Leitfähigkeit“ bestimmt. Für beide Problemkreise gibt es Strategien, die Messfehler zu vermindern bzw. ganz zu vermeiden, und somit einen zufriedenstellenden Betrieb eines PID sicherzustellen.

Abb.6 Einfluss beider Effekte auf die Kalibriergerade

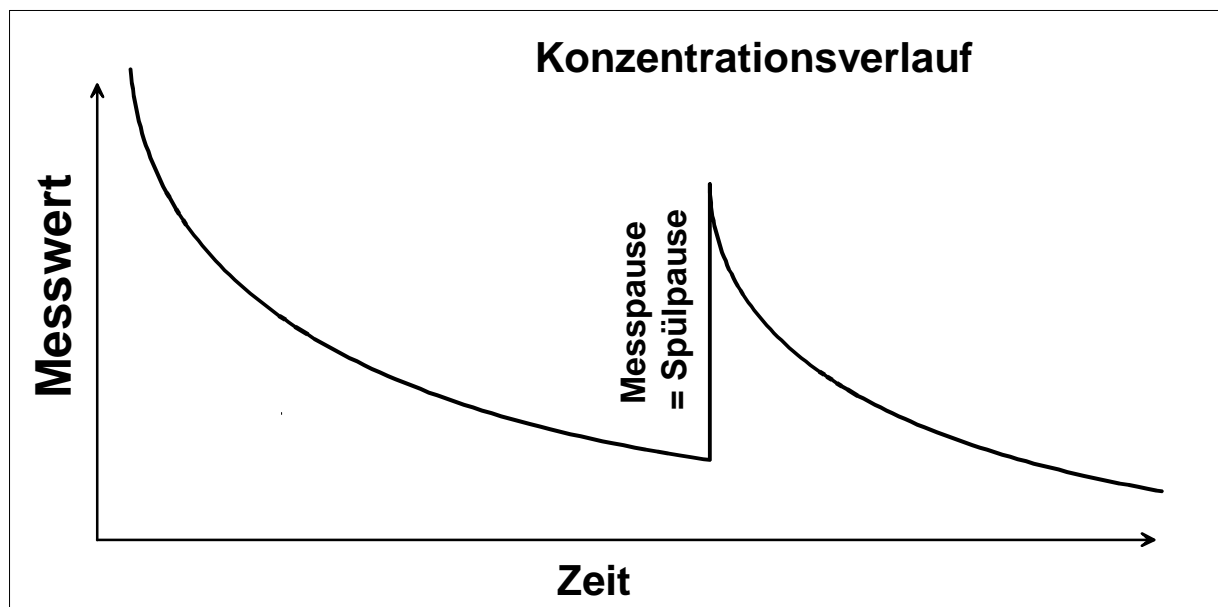
Beide Feuchteinflüsse auf das PID-Signal



Kontamination

Insbesondere wenn PIDs mit Messgasen in Kontakt kommen, die höhermolekulare Kohlenwasserstoffe (z.B. Biphenylen) enthalten, oder sehr hohen Konzentrationen ausgesetzt werden, werden alle mediumsberührten Teile des Messgerätes kontaminiert. Schwerflüchtige Verbindungen setzen sich auf allen Oberflächen ab und wandern auch in Kunststoff-Materialien hinein. Betroffen sind i.A. nicht nur das Messmodul selbst sondern auch alle Messleitungen und Filter, soweit sie in Fließrichtung des Messgases vor dem Sensor modul angeordnet sind.

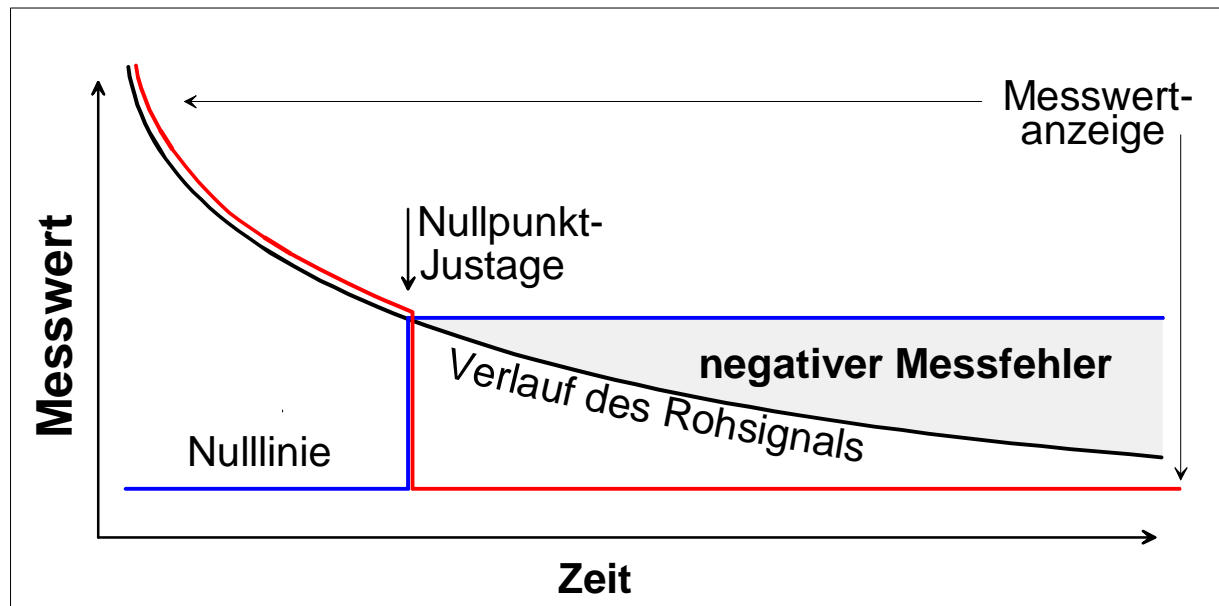
Kontaminierte Teile sondern anschließend permanent die Kontaminantensubstanz wieder ab, was zunächst eine falsche Mehranzeige zur Folge hat, die aber allmählich in einer Exponentialfunktion abnimmt, was aber durchaus mehrere Stunden und bei sehr schwerflüchtigen Molekülen, sogar Tage und Wochen in Anspruch nehmen kann. Die Ursache liegt meistens darin, dass mit dem Messbetrieb einerseits die Kontaminanten von der Oberfläche heruntergespült werden, andererseits aber immer aus dem Inneren des Materials an die Oberfläche nachwandern. Dies merkt man u.a. daran, dass nach einer Pause in der Messgasförderung (z.B. durch Ausschalten der Messgaspumpe) die Konzentrationsanzeige zunächst wieder einen Sprung nach oben macht.



Insofern ist eine permanente negative Messwertdrift ein starkes Indiz für eine Kontamination.

Manche Geräte erlauben einen Zugriff auf die primären Messwerte. Dort lässt sich die Negativdrift am besten verfolgen. Diese primären Messwerte sind nicht exakt Null, sondern liegen bei vielen Gerätetypen deutlich darüber. Mit etwas Erfahrung ergibt sich aber ein Vertrauensbereich für diesen Nullwert-Offset. Findet man dann erheblich höhere Werte ist das auch ein deutliches Anzeichen für eine Kontamination.

Der mit der Kontamination einhergehende Messfehler hat seine Ursache darin, dass in vielen Fällen Geräte auf Null justiert werden, während die Kontamination noch nicht abgeklungen ist. Werden die Kontaminanten langsam ausgespült und der von ihnen verursachte Messwert-Offset geringer, weicht die Messwertanzeige mit zunehmendem Ausspülen immer weiter von der gerade neu gesetzten Null ab (negative Messwerte), die jedoch von keinem Gerät angezeigt werden.



Maßnahmen gegen Kontamination

Sollte man noch während der Messung eine Kontamination feststellen, (Geräteanzeige geht nicht mehr bzw. sehr langsam auf Null) sollte man das Gerät nicht ausschalten, sondern die Messgaspumpe in sauberer Luft so lange als möglich weiterlaufen lassen, um die Kontaminanten weitestgehend auszuspülen. Schlauchleitungen und Probenahmesonden können separat mit sauberer Druckluft (mit höherem Gasfluss) in Gegenrichtung gespült werden. Solcherlei Spülmaßnahmen sollten unverzüglich begonnen werden, damit die Kontaminanten möglichst wenig und dann nicht allzu tief in die Materialien hineinwandern können. Spülmaßnahmen sollten nicht nur solange aufrecht erhalten werden, bis der Messwert gerade mal den Nullwert erreicht, sondern auch nach einer Mess- bzw. Spülpause nicht mehr signifikant ansteigt.

Des Weiteren sollte man auf keinen Fall den Nullpunkt justieren, (weil dann bei Geräten ohne Zugriff auf die Rohwerte jede Möglichkeit verloren geht, die Abnahme der Kontamination messtechnisch zu verfolgen). Schließlich handelt es sich bei der Anzeige ja um einen echten Messwert, wenn auch nur für den Detektor und nicht für die zu messende Gasprobe.

Zur Fehleranalyse kann man nach der Spülphase den PID in saurerer Luft (Nullluft) betreiben und die in Fließrichtung vor dem Sensor angeordneten Bauteile (Schlauchleitungen, Probenahmesonden, Messgasfilter, in die Probenahmesonde integrierte Filterelemente) auf das Ausmaß an Kontamination untersuchen, indem man diese sukzessive entfernt, und dabei prüft, ob dabei der Messwert abnimmt. Ggf. kann man stark kontaminierte Bauteile einfach ersetzen (Schläuche, Filter).

PID-Anwender, die zufällig Zugang zu einem Ozon-Generator haben, verfügen damit über ein sehr leistungsfähiges Hilfsmittel zur Behebung des Problems. Bauteile aus Glas und Metall sind resistent gegen Ozon. Ozon-resistent sind auch die hochfluorierten "Inertkunststoffe" wie PTFE, PVDF, PFA, PEEK (im Gegensatz zu den meisten anderen Kunststoffen, einschließlich gängiger Elastomere). Ozon kann nämlich in Materialien eindiffundieren, und zerstört auch im Material vorhandene Kohlenwasserstoffe, indem diese zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden.

Insofern kann eine längere Exposition kontaminierter Kunststoffteile in einer Atmosphäre mit ca. 100 ppm Ozon (bis zu einigen Tagen) wahre Wunder wirken. Es ist jedoch streng darauf zu achten, dass nur Ozon-beständige Teile in Kontakt mit Ozon kommen. Messmodule aus PTFE können nach

Entfernung aller Elastomeren in einen Exsikkator Ozon-haltiger Luft ausgesetzt werden, durch Schläuche und Probenahmesonden, kann ozon-haltige Luft hindurch geblasen werden, etc.