

ZERTIFIZIERUNGSBERICHT

Kalibrierstandards „Ethanol in Wasser“ Zertifizierung von Ethanol-Konzentrationen

Zertifizierte Referenzmaterialien

BAM-K001 bis BAM-K007

Dr. Rosemarie Philipp, Sebastian Hein, Robert Rothe, Dr. Wolfram Bremser

Berlin, November 2015

Kontakt

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Abteilung 1: Analytische Chemie; Referenzmaterialien

12200 Berlin

<http://www.bam.de>

Verkauf

Email: sales.crm@bam.de

Internet: www.webshop.bam.de

ZUSAMMENFASSUNG

Die Referenzmaterialien BAM-K001 bis BAM-K007 sind Lösungen von Ethanol in Wasser, die durch gravimetrische Einzelflaschendetrierung in ca. 4-l-Ansätzen hergestellt werden. Sie dienen der turnusmäßigen Eichung von Atemalkoholmessgeräten oder können zur Validierung analytischer Verfahren zur Bestimmung von Ethanol in Wasser eingesetzt werden. Dieser Bericht beschreibt die Zertifizierung der Ethanol/Wasser-Standards. Grundlage der Zertifizierung ist der „Leitfaden für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien“ [1]. Zertifiziert wird die eingewogene Ethanol-Konzentration im Bereich von 0 – 3,4 g/l (siehe Produktübersicht in Tabelle 1). Die zugehörige Unsicherheit wird aus dem Unsicherheitsbudget der Einwaage und der Unsicherheit der Reinheit des verwendeten Ethanols abgeschätzt. Die Materialien wurden auf Homogenität und Stabilität geprüft. Die Haltbarkeit beträgt 6 Monate.

Tabelle 1: Produktübersicht

Produkt	Konzentration in g/l bei 20 °C	Unsicherheit in g/l bei 20 °C
BAM-K001	1,0292	0,0010
BAM-K002	0,0000	0,0001
BAM-K003	0,6100	0,0006
BAM-K004	1,2100	0,0012
BAM-K005	1,4500	0,0014
BAM-K006	1,8200	0,0018
BAM-K007	3,3900	0,0033

Dieser Bericht beruht auf den Berichten zur Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-K001 „Lösung von ca. 0,1% Ethanol in Wasser“ (2000) [2] und zur Anschlusszertifizierung der Referenzmaterialien BAM-K002, BAM-K003, BAM-K004, BAM-K005, BAM-K006, BAM-K007 „Lösung von Ethanol in Wasser“ (2004) [3] sowie dem Anhang „Änderungen aufgrund neuer Probeflaschen“ (2011).

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AAK	Atemalkoholkonzentration
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BIPM	International Bureau of Weights and Measures
CCQM	Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology
CIPM	International Committee of Weights and Measures
DIN	Deutsches Institut für Normung
DoF	degrees of freedom, Anzahl der Freiheitsgrade
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
ISO	International Organization of Standardization
MRA	Mutual Recognition Arrangement
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
PTFE	Polytetrafluorethylen

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung	2
Abkürzungsverzeichnis	3
Inhaltsverzeichnis	4
1 Einleitung.....	5
2 Herstellung	5
3 Zertifizierung.....	6
3.1 Berechnung der Ethanol-Konzentration	6
3.2 Berechnung der Unsicherheit	7
4 Verifizierung	11
5 Metrologische Rückführung	12
6 Untersuchung der Homogenität.....	13
7 Untersuchung der Stabilität.....	14
8 Validierung.....	14
9 Handhabung	15
10 Geltungsbereich.....	15
11 Literatur.....	15

1 Einleitung

Die Referenzmaterialien „Ethanol in Wasser“ (BAM-K001 bis BAM-K007) sind Lösungen von Ethanol in Wasser, die durch gravimetrische Einzelflaschendetrierung in ca. 4-l-Ansätzen hergestellt werden. Die Lösungen werden in Braunglasflaschen mit Schraubkappe mit Teflonseptum angesetzt.

Die Referenzmaterialien dienen zur turnusmäßigen Eichung von Atemalkoholmessgeräten nach der DIN VDE 0405-4 [4] und PTB-Eichanweisung EA 18.07 [5] mit dem Prüfgasgenerator „Alcocal“ der Firma Dräger Safety AG. Darüber hinaus können sie zur Validierung analytischer Verfahren zur Bestimmung von Ethanol in Wasser eingesetzt werden.

Grundlage für die Zertifizierung ist das gravimetrische Herstellungsverfahren der Materialien. Zur Bestätigung der Einwaagewerte sowie zur Untersuchung von Homogenität und Stabilität werden gaschromatographische Untersuchungen mit Flammenionisationsdetektion (GC-FID) durchgeführt (BAM-Referenzverfahren 206 „Präzisionsbestimmung von Ethanol in Wasser“ [6]).

Der zertifizierte Wert (Ethanol-Konzentration in g/l bei 20 °C) wird auf gravimetrischer Basis berechnet. Die Unsicherheit der Ethanol-Konzentration ergibt sich aus dem Unsicherheitsbudget der Herstellung und der Unsicherheit der Reinheit. Die Unsicherheitsabschätzung erfolgt nach den Richtlinien des GUM [7].

2 Herstellung

Es wird Ethanol der Qualität „Ethanol absolut CHROMASOLV®“ der Fa. Sigma-Aldrich verwendet. Laut Zertifikat des Herstellers beträgt die Reinheit mindestens 99,8 %, der Wassergehalt (Karl Fischer) maximal 0,2 %, der Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen maximal 0,001 %. Zur Überprüfung dieser Angaben wurde mehrfach der Wassergehalt durch Karl-Fischer-Titration bestimmt. Unmittelbar nach Entnahme von Ethanol aus der Originalflasche betrug der Gehalt 0,014 %. Nach längerer Aufbewahrung einer Teilmenge Ethanol in einem separaten Vial und mehrfacher Entnahme von Ethanol aus diesem Gefäß erhöhte sich der Wassergehalt auf ca. 0,06 %. In keinem Fall wurde der vom Hersteller angegebene Wert überschritten. Im Rahmen der Qualitätssicherung werden regelmäßig Wasserbestimmungen mittels Karl-Fischer-Titration durchgeführt. Die Bestimmung organischer Verunreinigungen erfolgte durch Messungen am GC-FID. Die so ermittelte Reinheit war größer als 99,99 %, was in Übereinstimmung mit den Herstellerangaben ist.

Deionisiertes Wasser (Qualität 2 nach DIN ISO 3696 [8]) wird aus der BAM-Hausanlage (Adlershof) entnommen. Keimzahlmessungen unmittelbar nach der Entnahme zeigten keine Keime an.

Das Ethanol wird in einem 15 ml Braunglasvial mit PTFE/Silikon-Septum auf einer Analysenwaage auf 0,01 mg genau eingewogen. 4.150 g Wasser werden in 4-l-Braunglasflaschen mit

Schraubverschluss auf einer digitalen Oberschalenwaage auf 100 mg genau eingewogen. Nachstehend sind die einzelnen Ethanol-Einwaagen für die verschiedenen Materialien aufgelistet.

Tabelle 2: Bereichsgrenzen für Ethanol-Einwaagen

ZRM	Untergrenze Konzentration in g/l	Obergrenze Konzentration in g/l	Untergrenze Einwaage in g	Obergrenze Einwaage in g
BAM-K001	1,0291	1,0293	4,28789	4,28914
BAM-K002	0,0000	0,0000	-	-
BAM-K003	0,6099	0,6101	2,53988	2,54112
BAM-K004	1,2099	1,2101	5,04235	5,04359
BAM-K005	1,4499	1,4501	6,04435	6,04559
BAM-K006	1,8199	1,8201	7,59022	7,59146
BAM-K007	3,3899	3,3901	14,16499	14,16624

Das mit Ethanol gefüllte Vial wird geöffnet und in der Flasche mit Wasser versenkt. Nach dem Schließen der Flasche wird die Ethanol-Wasser-Lösung geschüttelt und 24 h gelagert, bevor das Vial mit einer Edelstahl-Tiegelzange entnommen wird.

3 Zertifizierung

3.1 Berechnung der Ethanolkonzentration

Aus den auftriebskorrigierten Einwaage-Werten von Ethanol m_e und Wasser m_w wird nach Gleichung (1) der Massenanteil Ethanol c_m in g/kg berechnet.

$$c_m = m_e \rho_v / (m_e + m_w) \quad (1)$$

Zur Berücksichtigung der Reinheit wird ein Korrekturfaktor $p = 0,9987$ angesetzt. Dieser Wert ergibt sich aus der Annahme einer unsymmetrischen Dreiecksverteilung über das vom Hersteller angegebene Reinheitsintervall. Das Hersteller-Zertifikat besagt, dass die Reinheit $>99,8\%$ beträgt, das heißt, im Intervall zwischen $\min=0,998$ und $\max=1$ liegt. Nach unseren Erfahrungen sind Werte in

der Mitte dieses Bereiches wahrscheinlicher als Werte in der Nähe der Grenzen. Am plausibelsten ist eine unsymmetrische Dreiecksverteilung, nach der sich ein Korrekturfaktor

$$\rho = \min + (\max - \min)/3 \quad (2)$$

ergibt. Zur Berücksichtigung eines möglichen Verlustes von Ethanol durch Verdunstung wird ein Korrekturfaktor v eingeführt. Dieser wird gleich 1 gesetzt, aber ihm wird eine Unsicherheit zugeordnet (siehe 3.2). Die Massenanteile c_m werden durch Multiplikation mit der Dichte ρ der Ethanol-Lösung bei 20 °C in Volumenkonzentrationen c_v in g/l umgerechnet.

$$c_v = c_m \rho \quad (3)$$

Die Dichte der Ethanol-Wasser-Lösung bei 20 °C in Abhängigkeit vom Massenanteil wurde nach PTB-Bericht W-46 [9] berechnet.

3.2 Berechnung der Unsicherheit

Die Referenzmaterialien unterscheiden sich nur in den Einwaagen des Ethanols. Die Berechnung des Unsicherheitsbudgets und die einzelnen Quellen für die Unsicherheit bleiben gleich. Anhand einer repräsentativen Probe von BAM-K001 wird im Folgenden die Unsicherheitsermittlung dargestellt. Die Ermittlung der Unsicherheit des Blindwertes BAM-K002 erfolgt abweichend nach DIN 32645 [10] (Kalibriergeradenmethode).

Aus den Gleichungen (1) und (3) folgt

$$c_v = \rho m_e p v / (m_e + m_w) \quad (4)$$

Die Unsicherheit $u(c_v)$ der Ethanol-Konzentration wird nach den Regeln des ISO „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ abgeschätzt. Als Eingangsgrößen werden die Standardunsicherheiten $u(x_i)$ der Parameter x_i in Gleichung (4) benötigt (x_i : m_e , m_w , p , v und ρ). Die Standardunsicherheit $u(c_v)$ der Ethanol-Konzentration ergibt sich dann durch Unsicherheitsfortpflanzung nach

$$u^2(c_v) = \sum (u(x_i) \partial c_v / \partial x_i)^2 \quad (5)$$

wobei $\partial c_v / \partial x_i$ die partiellen Ableitungen von Gleichung (4) nach x_i darstellen.

Die Standardunsicherheiten $u(x_i)$ werden wie folgt ermittelt:

Masse Ethanol m_e : Durch wiederholtes Wägen von geeichten Massestücken (Kontrollkarten) wurde eine Standardabweichung bestimmt. Diese wird als Unsicherheit für die beiden Wägeschritte (Masse des Gefäßes m_g und Masse des Gefäßes plus Ethanol m_{g+e}) angesetzt. Die Masse Ethanol ergibt sich dann zu

$$m_e = K (m_{g+e} - m_g) \quad (6)$$

K ist der Korrekturfaktor für die Auftriebskorrektur.

$$K = 1 / (1 - \rho_{\text{Luft}} / \rho_{\text{Ethanol}}) \quad (7)$$

Die Dichte von Ethanol ρ_{Ethanol} wird unter Berücksichtigung der Reinheit und Temperatur nach PTB-Bericht W-46 berechnet. Die Luftdichte ρ_{Luft} wird in Abhängigkeit von Temperatur, Luftdruck und -feuchte berechnet.

Aus den Gleichungen (5) und (6) folgt für die Unsicherheit von m_e

$$u^2(m_e) = u^2(K) (m_{g+e} - m_g)^2 + K^2 (u^2(m_{g+e}) + u^2(m_g)) \quad (8)$$

Die Unsicherheit von $u(K)$ ergibt sich nach den Gleichungen (5) und (7) aus den Unsicherheiten der Dichten ρ_{Luft} und ρ_{Ethanol} . Diese Unsicherheiten werden aus den (geschätzten) Unsicherheiten der Einflussgrößen Temperatur, Reinheit von Ethanol, Luftdichte und -feuchte berechnet.

Insgesamt ist der Einfluss der Unsicherheit der Auftriebskorrektur auf die kombinierte Gesamtunsicherheit der Ethanol-Konzentration so gering, dass er praktisch vernachlässigbar ist.

Masse Wasser m_w : Die Unsicherheit der Masse des Wägegutes wurde dem Zertifikat der Waage entnommen. Dieser Wert wird als Unsicherheit für die beiden Wägeschritte (Masse des Gefäßes und Masse des Gefäßes plus Wasser) angesetzt. Die Unsicherheit von m_w ergibt sich durch Unsicherheitsfortpflanzung wie oben beschrieben analog zur Unsicherheit von m_e . Die Unsicherheit der Auftriebskorrektur wird berücksichtigt. Ihr Einfluss auf die Gesamtunsicherheit ist aber praktisch vernachlässigbar.

Korrekturfaktor Reinheit p: Standardabweichung einer unsymmetrischen Dreiecksverteilung über das vom Hersteller zertifizierte Reinheitsintervall ($0,998 < p < 1$)

$$u(p) = (\max - \min) / 3\sqrt{2} \quad (9)$$

Korrekturfaktor Verdunstung v: Verluste durch Verdunstung können bei der Überführung von Ethanol in die Wasserflasche und beim Öffnen der Flasche zur Entnahme des Vials auftreten. Zur Abschätzung des ersten Effekts wurde die Masseabnahme eines geöffneten Vials mit Ethanol auf der Waage über zwei Minuten verfolgt. Die Überführung von Ethanol in die Wasserflasche dauert ca. 2 s. Extrapolation auf diese Zeit liefert die Masse an Ethanol, die verdunsten kann. Zur Abschätzung des zweiten Effekts wird nach dem Henryschen Gesetz die Masse Ethanol im Gasraum über der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur berechnet. Es wird angenommen, dass dieses Volumen beim Öffnen der Flasche komplett ausgetauscht wird. Der Verlust an Ethanol ist dann das Doppelte der nach dem Henryschen Gesetz berechneten Masse. Als Unsicherheit für den Verdunstungsfaktor wird die Summe der Masseverluste beider Effekte, bezogen auf die eingewogene Masse, angesetzt.

Dichte ρ : Die Dichte der Ethanol-Lösung bei 20 °C in Abhängigkeit vom Masseanteil c_m wird nach PTB-Bericht W-46 berechnet. Zur Abschätzung der Unsicherheit werden die Dichten ρ_- und ρ_+ für die Masseanteile $(c_m - u(c_m))$ und $(c_m + u(c_m))$ berechnet. Die Unsicherheit des Masseanteils $u(c_m)$ ergibt sich nach den Gleichungen (1) und (5). Als Unsicherheit für die Dichte wird der Wert $(\rho_- - \rho_+) / 2$ angesetzt.

Tabelle 3 und Abbildung 1 zeigen das Unsicherheitsbudget für eine repräsentative Probe.

Tabelle 3: Unsicherheitsbudget

Parameter x_i	Wert	$u(x_i)$	Typ	DoF	$\frac{u(x_i)}{\partial c_v / \partial x_i}$ in g/l	$\frac{(u(x_i) \partial c_v / \partial x_i)^2}{u^2(c_v)}$ in %
Masse Ethanol	6,14425 g	$7,5 \cdot 10^{-5}$ g	A	4	$1,25 \cdot 10^{-5}$	0,07
Masse Wasser	5987,1 g	0,51 g	B	100	$8,73 \cdot 10^{-5}$	3,14
Reinheitsfaktor	0,9987	$4,7 \cdot 10^{-4}$	B	100	$4,823 \cdot 10^{-4}$	96,03
Verdunstungs- faktor	1,00000	$4,2 \cdot 10^{-5}$	B	100	$4,29 \cdot 10^{-5}$	0,76
Dichte	998,00306 g/l	$9,5 \cdot 10^{-5}$ g/l	B	100	$1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Ethanol- Konzentration	1,0218 g/l	$5,0 \cdot 10^{-4}$ g/l 0,049 %		108		100

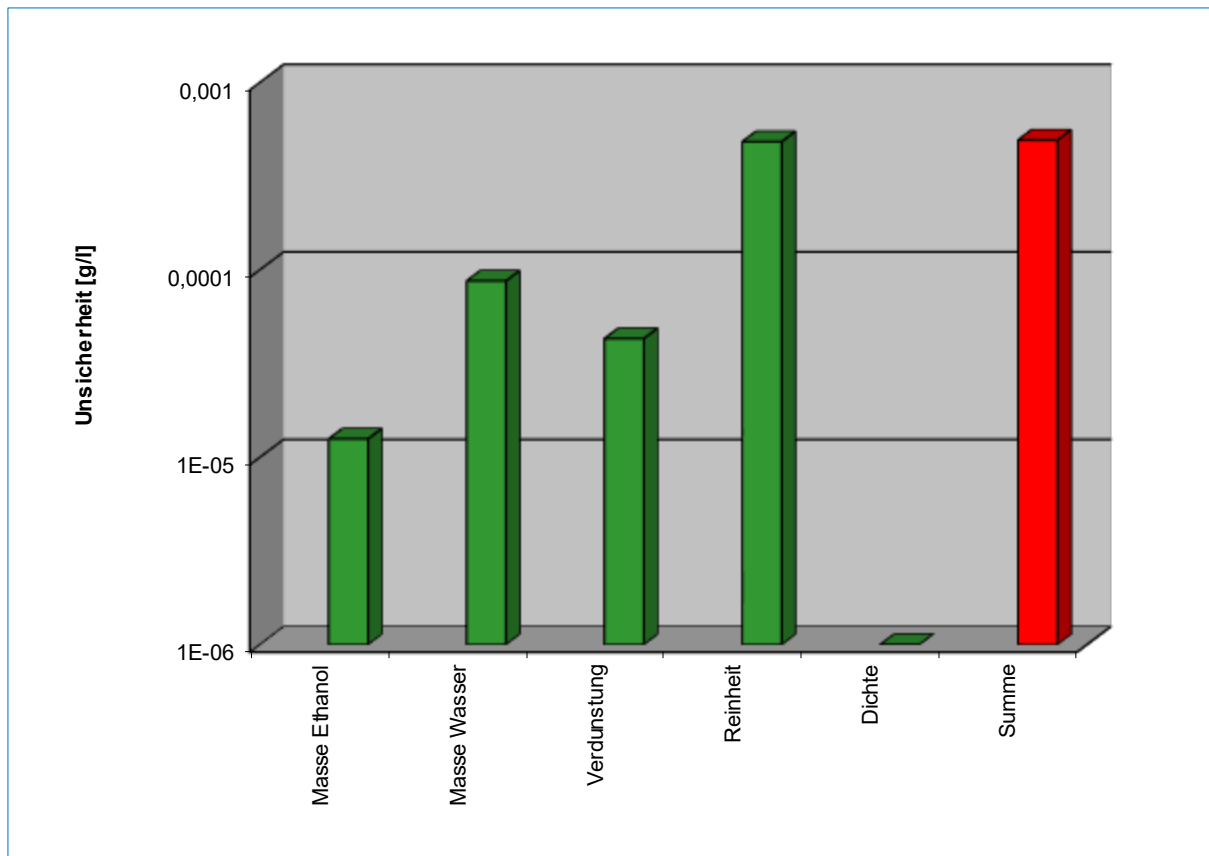


Abbildung 1: Unsicherheitsbudget - auf der y-Achse sind die Unsicherheiten $u(x_i) \partial c_v / \partial x_i$ dargestellt.

Die Zahl der Freiheitsgrade DoF von c_v wird mit Hilfe der Welch-Satterthwaite-Gleichung aus der Anzahl der Freiheitsgrade der Eingangsgrößen berechnet. Für Typ B Unsicherheiten wird die Zahl der Freiheitsgrade gleich 100 gesetzt. Es ergibt sich ein Erweiterungsfaktor (95 % Vertrauensintervall) für die Berechnung der erweiterten Unsicherheit von 1,9822 und eine erweiterte Unsicherheit von 0,00098 g/l, d. h. 0,096 %. Die Ethanol-Konzentration der repräsentativen Probe (Tabelle 3) beträgt $(1,0218 \pm 0,00098)$ g/l.

Die Herstellung der Ethanol-Wasser-Lösungen erfolgt durch Einzelflaschendetrierung immer auf dieselbe Art und Weise. Geringfügige Änderungen in der Ethanol-Konzentration von Flasche zu Flasche entstehen durch Schwankungen in den eingewogenen Massen von Ethanol. Jede Flasche erhält eine eigene Flaschen-Nr. und ein eigenes Zertifikat. Das Unsicherheitsbudget ist auf alle Lösungen übertragbar. Die relative erweiterte Unsicherheit der Ethanol-Konzentration beträgt ca. 0,10 %.

Unsicherheit des Blindwertes BAM-K002

Als Maß für die erweiterte Unsicherheit des Blindwertes wird die aufgerundete Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens (0,02 µg/g) angenommen. Die Nachweisgrenze wurde nach DIN 32645

(Kalibriergeradenmethode) bestimmt. Nachstehend sind zwei Chromatogramme dargestellt, zuerst blankes Wasser, danach eine Probe mit 0,02 µg/g Ethanol in Wasser.

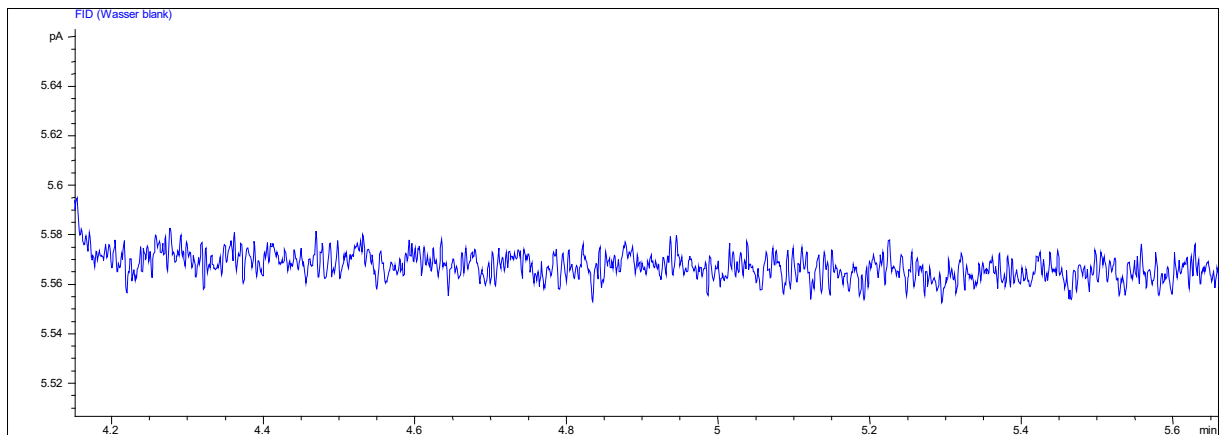


Abbildung 2: FID-Chromatogramm einer Blindprobe (Wasser blank)

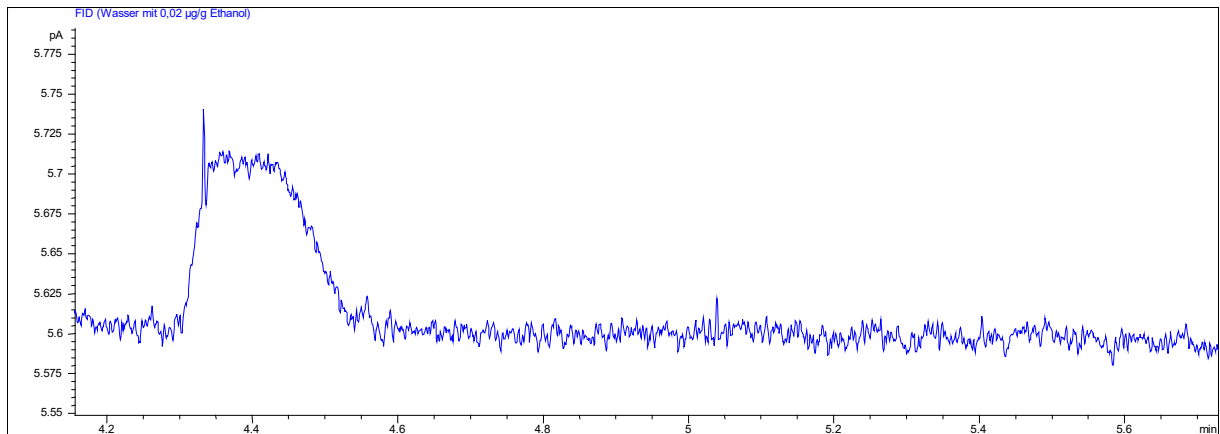


Abbildung 3: FID-Chromatogramm Wasser dotiert mit 0,02 µg/g Ethanol

4 Verifizierung

Zur Verifizierung der berechneten Ethanol-Konzentrationen wird ein analytisches Messverfahren angewandt. Dazu werden Teilproben von 10 ml Ethanol-Lösung mit internem Standard versetzt und gegen eine Kalibrierreihe gemessen und quantifiziert. Die Parameter der GC-FID-Methode sind im Folgenden aufgeführt:

Gerät:	HP GC 6890 mit FID
Injektion:	0,5 µl on column
Detektor:	FID 250 °C, H ₂ 40 ml/min, Luft 450 ml/min
Makeup-Gas:	N ₂ mit 45 ml/min (const. column & makeup)

Fluss:	const. pressure 7,6 psi (ca. 1,8 ml/min bei 70 °C)
GC-Säule:	HP-FFAP, 50 m, 0,32 mm ID, 0,53 µm Filmdicke
Ofenprogramm:	70 °C (8,5 min) → 30 K/min → 180 °C (3 min)
Analysenzeit:	15 min
Kalibrierung:	lineare Regression über 8 Punkte in äquidistanten Abständen z. B. 0,86 mg/g - 1,14 mg/g für BAM-K001 interner Standard ca. 1,0 mg/g n-Propanol

Die Messlösungen werden unter Zugabe des internen Standards hergestellt. Der Messwert ist im Falle eines Kalibrierpunktes der Mittelwert aus zwei Einzelmessungen, für Referenzmaterialien aus drei Einzelmessungen. Die Wiederholstandardabweichung der Einzelmessungen liegt zwischen 0,1 % und 0,4 % des Mittelwertes. Eine Abschätzung der relativen erweiterten Messunsicherheit nach ISO-Guide ergab 0,5 %.

Zur Überprüfung des Messverfahrens wurden in der PTB Braunschweig, Labor 3.22 „Chemisch-Analytische Dienste“ zwei Ethanolösungen hergestellt und in der BAM mit oben beschriebenem Verfahren gemessen. Tabelle 4 zeigt die gravimetrischen Einwaagen und die Messwerte. Der Vergleich zeigt, dass das Verfahren zuverlässige Analysenergebnisse liefert. Darüber hinaus wurde die Zuverlässigkeit der Methode im Rahmen des CCQM-Ringversuches K27 [11] nachgewiesen.

Tabelle 4: Vergleichsmessungen mit der PTB. Die angegebenen Unsicherheiten sind erweiterte Unsicherheiten (95 % Intervall)

	Einwaage PTB in mg/g	Messwert BAM in mg/g	Abweichung in %
Probe1	1,02744 ± 0,0017	1,0279 ± 0,0051	0,04
Probe2	1,00160 ± 0,0017	1,0026 ± 0,0050	0,10

5 Metrologische Rückführung

Der zertifizierte Wert (Ethanolkonzentration in g/l bei 20 °C) wird auf gravimetrischer Basis berechnet. Die Kalibrierung der Waagen erfolgt jährlich mit Massestücken, die unmittelbar an einen von der PTB beglaubigten Gewichtssatz angeschlossen sind. Es wird eine Auftriebskorrektur vorgenommen. Die zur Berechnung notwendige Dichte der Ethanolösung in Abhängigkeit vom Masseanteil Ethanol wurde nach PTB-Bericht W-46 bestimmt. Die Reinheit des Ethanols wurde durch

GC-FID und Karl-Fischer-Titration bestimmt. Die Unsicherheit der Ethanolkonzentration ergibt sich aus dem Unsicherheitsbudget der Herstellung und der Unsicherheit der Reinheit. Die Unsicherheitsabschätzung erfolgte nach den Richtlinien des GUM.

Das Referenzmaterial BAM-K001 wurde im Rahmen des multilateralen Abkommen des CIPM über die gegenseitige Anerkennung von nationalen Normalen (MRA) in die Key Comparison Database (KCDB) des BIPM aufgenommen. Über den CCQM-Ringversuch K79 [12] wurde die Vergleichbarkeit mit Ethanol/Wasser-Referenzmaterialien anderer metrologischer Staatsinstitute erfolgreich demonstriert.

6 Untersuchung der Homogenität

Zur Untersuchung der Homogenität wurden von zwei Ansätzen jeweils zwei Proben von der Oberfläche, der Mitte und dem Boden der Flasche entnommen und analysiert. Messwerte für eine Probe sind in Tabelle 5 gegeben. Diese zeigen keinen Trend. Die Proben sind homogen.

Tabelle 5: Messwerte zur Untersuchung der Homogenität, Einwaage 1,0276 mg/g

Messwerte Oberfläche in mg/g	Messwerte Flaschenmitte in mg/g	Messwerte Boden in mg/g
1,0273	1,0274	1,0273
1,0276	1,0275	1,0275
Mittelwert 1,02745	Mittelwert 1,02745	Mittelwert 1,0274

7 Untersuchung der Stabilität

Es wurde eine Serie von Stabilitätsmessungen mit GC-FID durchgeführt. Dazu wurden je 2 Flaschen der geringsten Konzentration (BAM-K003, 0,6111 g/l) und höchsten Konzentration (BAM-K007, 3,3984 g/l), sowie 2 Flaschen der am häufigsten verkauften Konzentration (BAM-K001, 1,0292 g/l) hergestellt. Unmittelbar nach der Einwaage sowie nach 4, 6 und 8 Monaten wurde der Massenanteil Ethanol gemessen und mit dem Einwaagewert verglichen (siehe Abb. 4). Mit einer Ausnahme liegt die Differenz von Einwaage- und Messwert innerhalb der erweiterten Unsicherheit des Messverfahrens von $\pm 0,5\%$. Es ist kein Trend zu beobachten, der auf eine Abnahme der Ethanol-Konzentration mit der Zeit hindeuten würde. Damit konnte über den gesamten Konzentrationsbereich eine Stabilität von 6 Monaten ab Herstellungsdatum nachgewiesen werden.

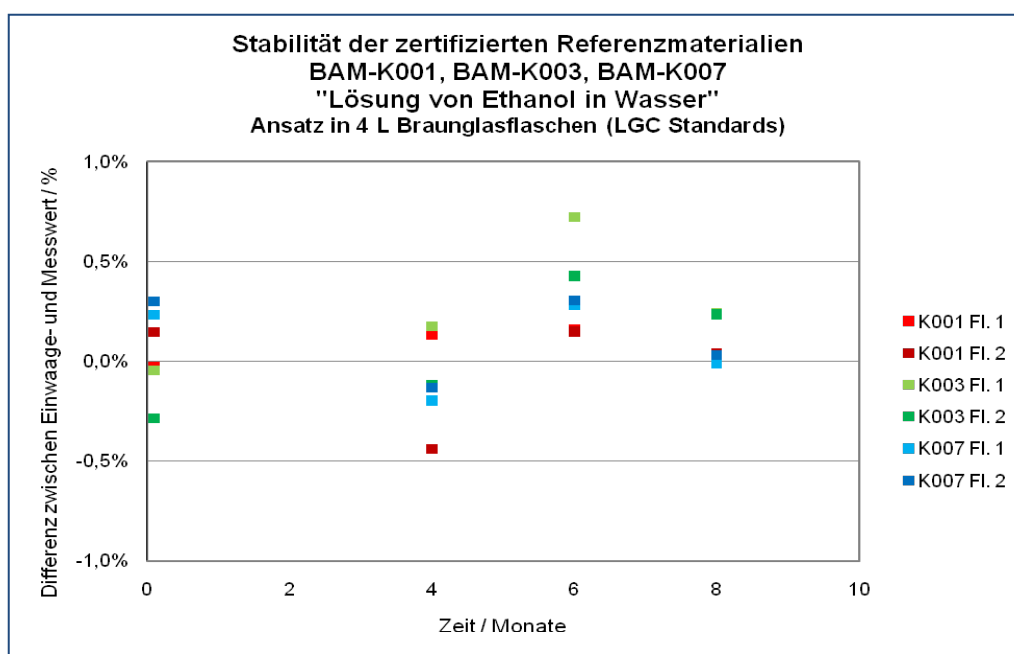


Abbildung 4: Stabilitätsuntersuchungen an zertifizierten Lösungen „Ethanol in Wasser“

8 Validierung

Zur Validierung der Produkte wurden drei Ethanol-Lösungen BAM-K001 für Testmessungen am Prüfgasgenerator „Alcocal“ beim Zentraldienst der Polizei des Landes Brandenburg eingesetzt. Die Lösungen wurden vor dem Einsatz 1 Monat gelagert. Es kamen zwei verschiedene Atemalkoholmessgeräte „Alcotest“ zum Einsatz. An jedem Gerät wurden mit jeder Lösung drei Messzyklen aufgenommen. Dabei wurde die (simulierte) Atemalkoholkonzentration (AAK) gemessen. Die zulässigen Eichfehlergrenzen liegen bei $\pm 5\%$ des nach dem Henryschen Gesetz berechneten theoretischen Wertes. Alle Messwerte lagen im Bereich der zulässigen Eichfehlergrenzen. Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse für eine Lösung.

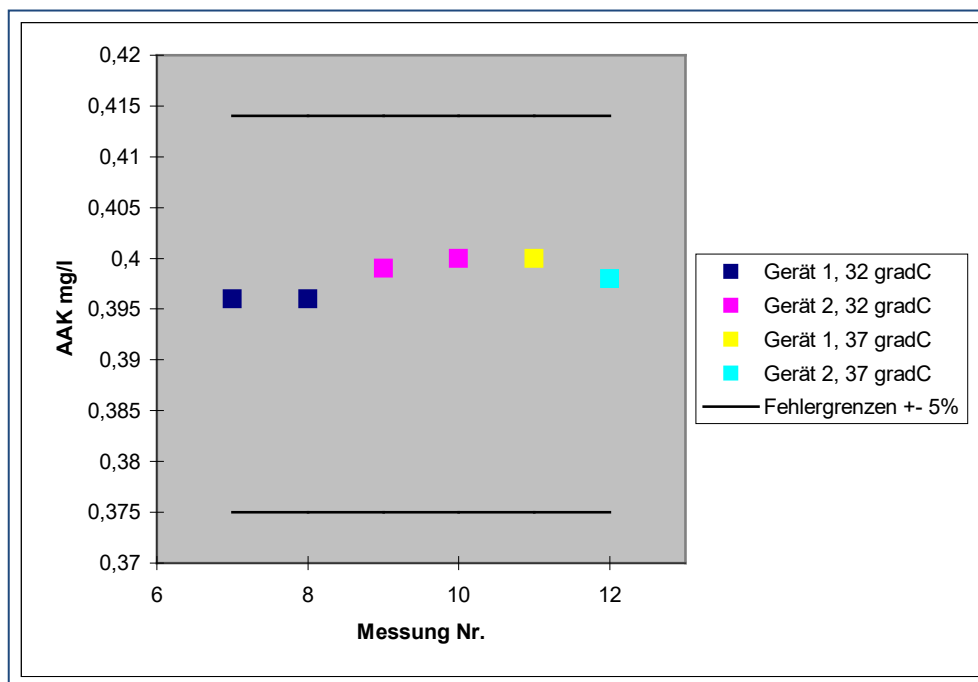


Abb. 5: Testmessungen am „Alcocal“

Die Ergebnisse zeigen, dass das Referenzmaterial als Eichstandard für die Eichung von Atemalkoholmessungen mit dem „Alcocal“ geeignet ist. Es erfüllt die in der Eichanweisung der PTB und der DIN-VDE 0405-4 genannten Kriterien hinsichtlich Konzentration und Unsicherheit.

9 Handhabung

Das Material ist bei Raumtemperatur fest verschlossen zu lagern. Es wird empfohlen, während der Lagerung die Flasche in der Kartonverpackung zu belassen. Direkte Sonneneinstrahlung ist zu vermeiden. Die Haltbarkeit beträgt bei verschlossener Flasche 6 Monate ab Herstellungsdatum.

Bei Verwendung im Prüfgasgenerator „Alcocal“ ist die Eichanweisung der PTB zu beachten. Bei Verwendung für andere analytische Fragestellungen ist das Material vor der Entnahme von Teilmengen auf Umgebungstemperatur einzustellen und durch Schütteln zu homogenisieren. Die Homogenität des Materials ist gewährleistet, wenn die entnommene Teilmenge größer oder gleich 10 ml ist. Nach Entnahme einer Teilmenge kann der zertifizierte Wert für die in der Flasche verbleibende Lösung nicht mehr garantiert werden.

10 Gültigkeitsbereich

Die beschriebene Vorgehensweise zur Zertifizierung von Ethanol/Wasser-Referenzmaterialien wurde für die in Tabelle 1 aufgeführten Produkte angewendet. Es ist denkbar, dass zukünftig weitere Ethanol-Lösungen nachfragt werden, deren Konzentrationen zwischen 0 – 3,4 g/l liegen. Sie dürfen ebenfalls nach dem in diesem Bericht beschriebenen Verfahren hergestellt und zertifiziert werden. Die Unsicherheitsbetrachtungen sowie die Aussagen zur Homogenität und Stabilität sind entsprechend übertragbar.

11 Literatur

- [1] BAM:2010 „Leitfaden für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien“
http://www.bam.de/de/fachthemen/referenzmaterialien/referenzmaterialien_medien/bam_rm_leitfaden.pdf
- [2] R. Philipp, T. Win, W. Bremser, I. Nehls: Bericht zur Zertifizierung des Referenzmaterials „Lösung von ca. 0,1% Ethanol in Wasser“ BAM-K001, Berlin, 2000/2011
- [3] R. Philipp, T. Win, W. Bremser, I. Nehls: Bericht zur Anschlusszertifizierung der Referenzmaterialien BAM-K002, BAM-K003, BAM-K004, BAM-K005, BAM-K006, BAM-K007 „Lösung von Ethanol in Wasser“, Berlin, 2004/2011
- [4] DIN VDE 0405-4: Ermittlung der Atemalkoholkonzentration - Teil 4: Prüfung von beweissicheren Atemalkohol-Messgeräten mit Prüfgas, 2005-01
- [5] PTB-Prüfanweisung EA 18.07: Eichanweisung für Atemalkoholmessgeräte (29.09.2001)
- [6] BAM Referenzverfahren 206 „Präzisionsbestimmung von Ethanol in Wasser“
<http://www.bam.de/de/fachthemen/referenzverfahren/index.htm>
- [7] JCGM (2008) Evaluation of measurement data - guide to the expression of uncertainty in measurement, 1st edn. JCGM100:2008
http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf
- [8] DIN ISO 3696: Wasser für analytische Zwecke; Anforderungen und Prüfungen, 1991-06

-
- [9] Frank Spieweck und Horst Bettin: Methoden zur Bestimmung der Dichte von Festkörpern und Flüssigkeiten, PTB-W-46, Braunschweig, Oktober 1991, 2. Nachdruck Februar 1998
- [10] DIN 32645: Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung, 2008-11
- [11] K S Webb and C S J Wolff Briche: CCQM K27 (a, b): Determination of ethanol in aqueous matrix; Metrologia, Volume 41, Technical Supplement
- [12] Hein et al.: Final report on CCQM-K79: Comparison of value-assigned CRMs and PT materials: Ethanol in aqueous matrix, Metrologia, Volume 50, Technical Supplement

Stabilitätsuntersuchungen an Lösungen von Ethanol in Wasser

Sebastian Hein, Robert Rothe, Dr. Rosemarie Philipp

Dezember 2015

Ziel

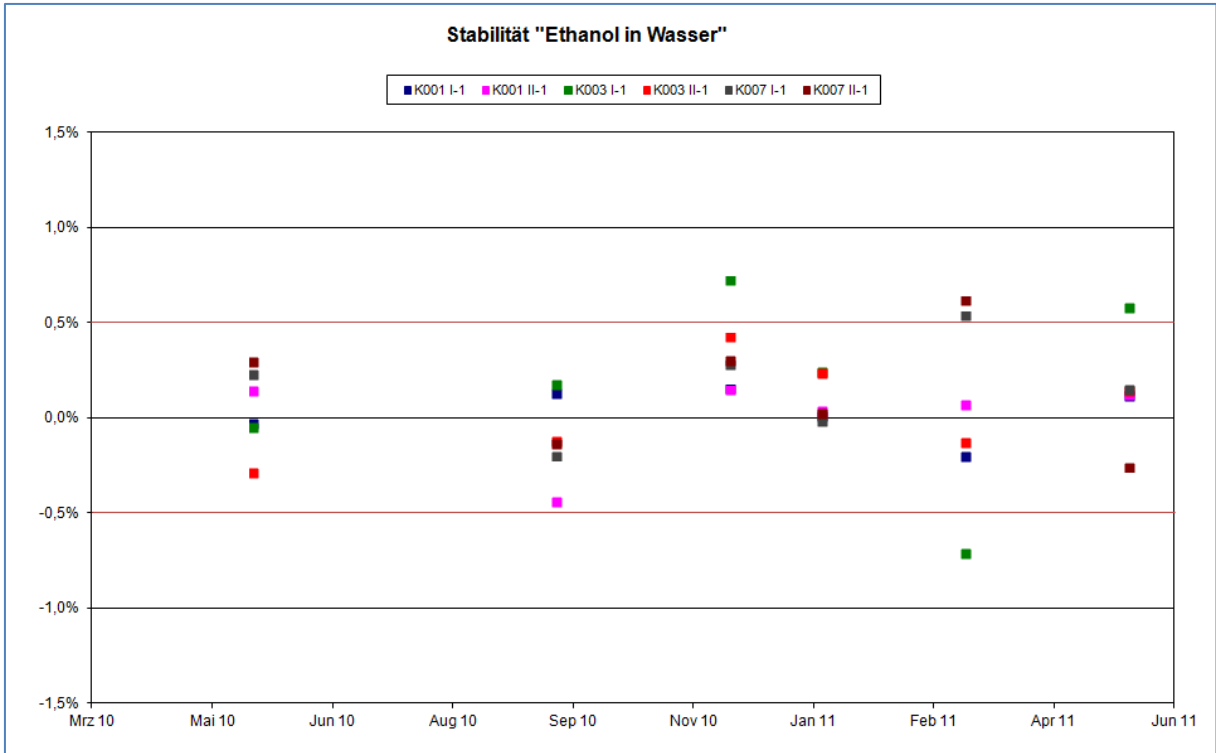
Die Ermittlung der Stabilität ist ein wichtiger Bestandteil der Zertifizierung von Referenzmaterialien [1] und gibt Aufschluss über die Haltbarkeit, die der Hersteller gegenüber dem Kunden garantiert. Untersuchungen zur Stabilität der Lösungen von Ethanol in Wasser wurden bereits im Rahmen der Zertifizierung des Produktes BAM-K001 [2] und der Anschlusszertifizierung der Produkte BAM-K002 bis BAM-K007 [3] durchgeführt. Mit der Verwendung einer neuen Probenflasche wurden diese Untersuchungen wiederholt und auch nach der Freigabe durch das Zertifizierungskomitee weiter geführt. Ziel der Untersuchungen war es, die Stabilität der Proben über einen längeren Zeitraum zu verfolgen.

Vorgehensweise

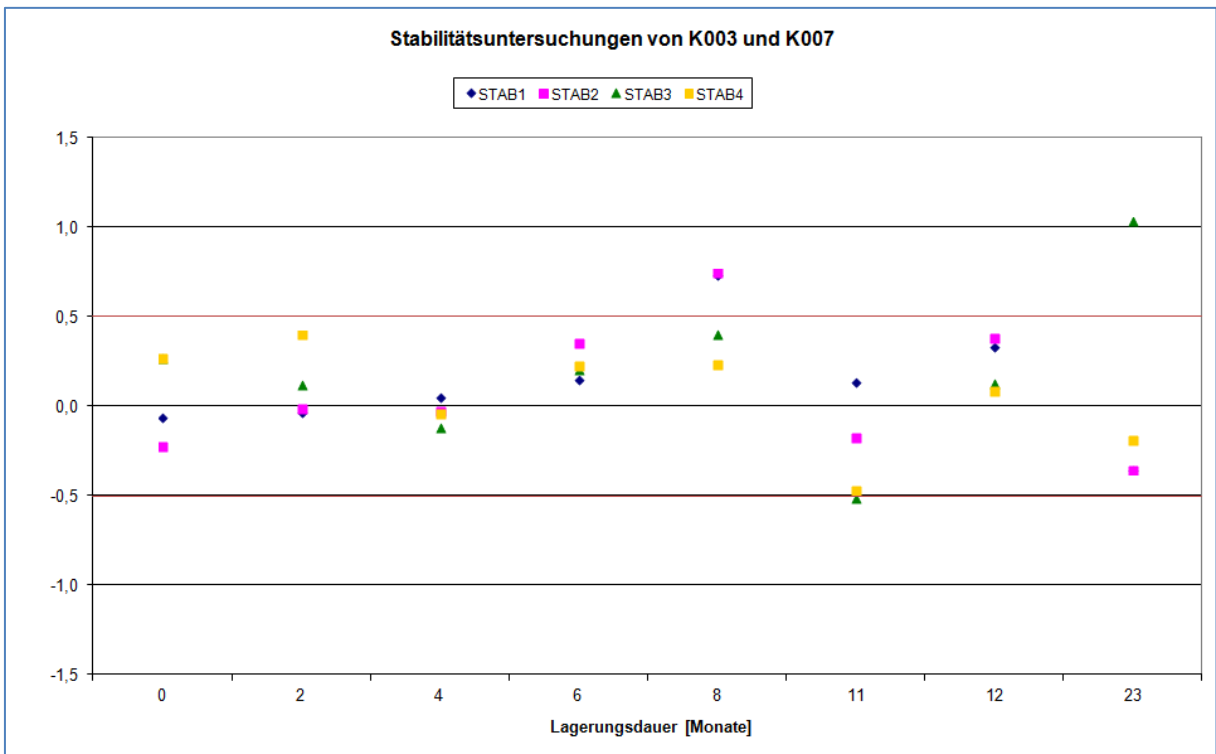
Mit dem Wechsel der für BAM-K001 bis BAM-K007 verwendeten Glasflasche wurden zur Absicherung der Stabilität im Mai 2010 je 2 Flaschen der geringsten Konzentration (BAM-K003, 0.6111 g/l), der höchsten Konzentration (BAM-K007, 3.3984 g/l) sowie der am häufigsten verkauften Konzentration (BAM-K001, 1.0292 g/l) hergestellt. Die Flaschen wurden in regelmäßigen Abständen durch Anwendung des BAM-Referenzverfahrens Nr. 206 [4] analysiert. Dabei wurde immer wieder auf die gleichen Flaschen zurück gegriffen. Die Flaschen wurden anschließend wieder verschlossen und in der Kartonverpackung bei Raumtemperatur gelagert.

Ergebnisse

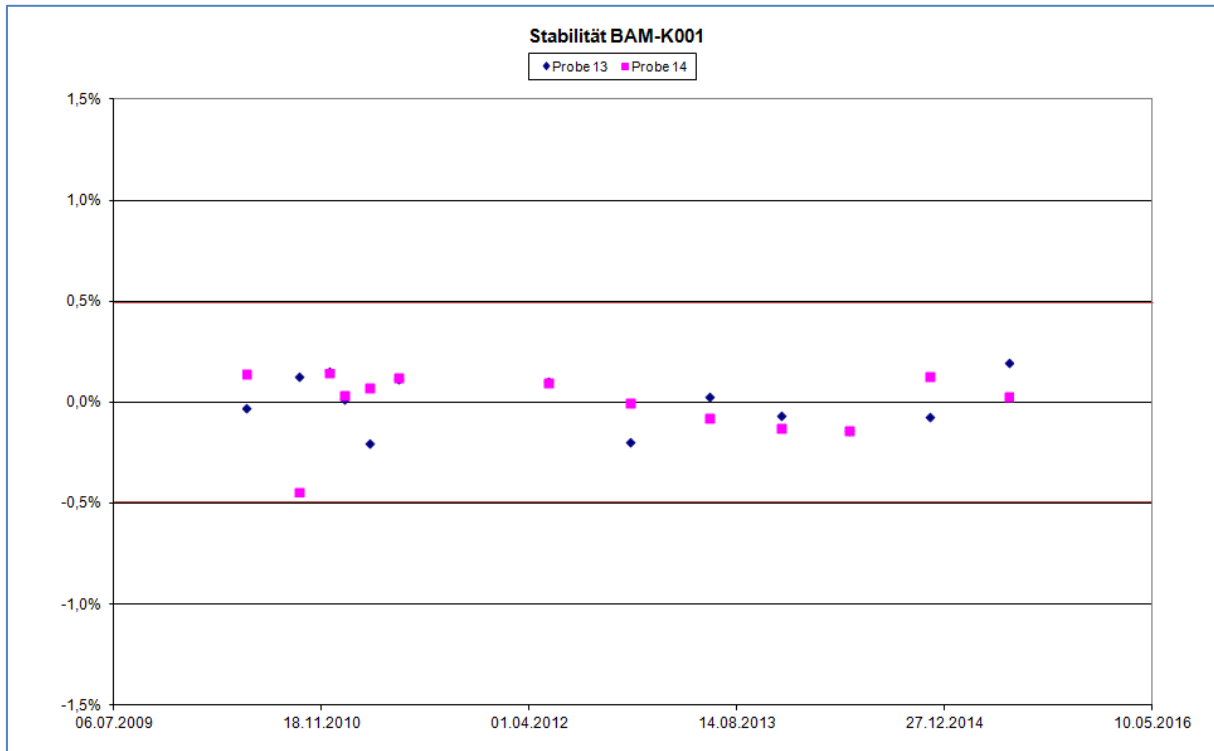
Die Flaschen BAM-K001, BAM-K003 und BAM-K007 wurden über einen Zeitraum von 12 Monaten analysiert und mit dem Einwaagewert verglichen (Abbildung 1). Dabei überstieg die Streuung der Messungen die bei der Zertifizierung abgeleitete erweiterter Unsicherheit des Messverfahrens von 0,5%, die als zulässige Grenze für die Abweichungen festgelegt wurde. In Bezug auf die Stabilität konnte für keines der Produkte eine signifikante Abnahme der Ethanol-Konzentration festgestellt werden.



Dies spiegeln auch Ergebnisse wieder, die in den Jahren 2006 – 2008 an den Produkten BAM-K003 und BAM-K007 ermittelt wurden (Abbildung 2).



Darüber hinaus wurden die beiden im Mai 2010 hergestellten Flaschen BAM-K001 halbjährlich bis zum Mai 2015 analysiert (Abbildung 3). Die Ergebnisse lagen alle innerhalb der oben genannten Grenzen. Es konnte keine Abnahme der Ethanol-Konzentration festgestellt werden. Seit April 2014 wurden parallel zertifizierte Referenzmaterialien NIST SRM 2897a gemessen.



Diskussion

Angaben zur Stabilität von wässrigen Ethanol-Lösungen finden sich auch in der Literatur. In den Untersuchungen von Dubowski et al. [5] wurde eine Stabilität der Ethanol-Lösungen von mindestens einem Jahr abgeleitet. Kucmanic [6] erweiterte die Untersuchungen auf 5 Jahre und auch er konnte keinen Verlust an Ethanol feststellen.

Die Ergebnisse der BAM decken sich somit mit den in der Literatur gemachten Feststellungen. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Kucmanic wurden in der BAM keine originalverschlossenen Flaschen untersucht, sondern immer wieder die gleichen Flaschen analysiert. Durch die wiederholte Beprobung der Flaschen vergrößerte sich in diesen der Luftraum oberhalb der Lösung, was jedoch keinen Einfluss auf die Ethanol-Konzentration der Lösungen hatte.

Die Angabe zur Anwendbarkeit gegenüber dem Kunden bleibt von den Ergebnissen vorerst unberührt. Sie beträgt entsprechend dem neuen Zertifizierungsbericht [7] 6 Monate für alle Produkte.

Literatur

- [1] ISO Guide 34: Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Referenzmaterial-Herstellern:2009
- [2] R. Philipp, T. Win, W. Bremser, I. Nehls: Bericht zur Zertifizierung des Referenzmaterials „Lösung von ca. 0,1% Ethanol in Wasser“ BAM-K001, Berlin, 2000/2011
- [3] R. Philipp, T. Win, W. Bremser, I. Nehls: Bericht zur Anschlusszertifizierung der Referenzmaterialien BAM-K002, BAM-K003, BAM-K004, BAM-K005, BAM-K006, BAM-K007 „Lösung von Ethanol in Wasser“, Berlin, 2004/2011
- [4] BAM Referenzverfahren 206 „Präzisionsbestimmung von Ethanol in Wasser“
<http://www.bam.de/de/fachthemen/referenzverfahren/index.htm>
- [5] Dubowski et al.: Storage Stability of Simulator Ethanol Solutions for Vapor-Alcohol Control Tests in Breath-Alcohol Analysis; Journal of Analytical Toxicology, Vol. 26, October 2002
- [6] Kucmanic: Long-Term Stability of Ethanol Solutions for Breath-Alcohol Tests; Journal of Analytical Toxicology, Vol. 33, July/August 2009
- [7] R. Philipp, S. Hein, R. Rothe, W. Bremser: Zertifizierungsbericht Kalibrierstandards „Ethanol in Wasser“ – Zertifizierung von Ethanol-Konzentrationen, Berlin 2015

Einführung einer Lagerhaltung für die ZRM BAM-K001 bis BAM-K007

Aufgrund der guten Langzeitstabilität der ZRM BAM-K001 bis BAM-K007 wurde 2018 die Einführung einer Lagerhaltung vorgeschlagen. Danach sollen die Flaschen bis zu 6 Monate nach Herstellung im Kühlraum bei Kühlschranktemperatur gelagert werden können. Bei Auslieferung an den Kunden wird dann eine Haltbarkeit von 6 Monaten ab Versanddatum angegeben. Die Zertifikate, Etiketten und Standardarbeitsanweisungen wurden entsprechend geändert. Das Zertifizierungskomitee der BAM hat auf seiner 68. Sitzung am 09.05.2018 diesem Vorschlag zugestimmt.