

1 Einleitung

In Deutschland wird die alkoholbedingte Fahruntüchtigkeit von Verkehrsteilnehmern über die Messung der Ethanolkonzentration im Blut oder im Atem festgestellt. Je nach Höhe der Alkoholisierung und des Gefahrenpotentials wird dabei zwischen einer Ordnungswidrigkeit und einer Straftat unterschieden. Eine Ordnungswidrigkeit liegt dann vor, wenn bei dem Fahrer eine Ethanolkonzentration von 0,5 ‰ Ethanol im Blut oder 0,25 mg/l Ethanol im Atem festgestellt wird. Für beide Messmethoden (Atemalkoholmessung und Blutalkoholmessung) sind die Grenzwerte in § 24a des Straßenverkehrsgesetzes [1] festgeschrieben, da eine feste Korrelation zwischen den beiden Konzentrationen nicht gegeben ist.

Zur Messung der Atemalkoholkonzentration werden beweissichere Atemalkoholmessgeräte verwendet. Die Anforderungen, die ein Atemalkoholmessgerät erfüllen muss, um als beweissicher anerkannt zu werden, sind in einem Gutachten des Bundesgesundheitsamtes von 1992 [2] festgeschrieben. Beispielsweise muss eine Atemalkoholbestimmung aus der Analyse von zwei Einzelmessungen bestehen. Die Messgeräte müssen mit zwei unterschiedlichen Messsystemen ausgestattet sein, um den Einfluss von Fremdstoffen auszuschließen und es muss sichergestellt sein, dass tiefe Lungenluft zur Analyse verwendet wird. Eine Besonderheit in Deutschland ist die vorgeschriebene Messung der Atemtemperatur, da die Temperatur einen starken Einfluss auf das Verteilungsgleichgewicht des Ethanols zwischen Atemluft und Blut in den Lungenbläschen hat.

Die von der Polizei verwendeten beweissicheren Atemalkoholmessgeräte müssen halbjährlich geeicht werden [3]. Bevor die Messgeräte zur Eichung zugelassen werden, wird von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) eine umfangreiche Prüfung der Messgeräte durchgeführt, in der neben den oben aufgeführten Grundvoraussetzungen unter anderem auch die Manipulierbarkeit der Geräte, die Messpräzision, die Richtigkeit der Messergebnisse sowie die Stabilität überprüft werden.

Für die Prüfungen zur Bauartzulassung werden von der PTB Kalibriergasgemische hergestellt. Sie stellen für die Atemalkoholkonzentration in Deutschland das nationale Normal dar. Das ist der höchste nationale metrologische Standard, mit dem alle anderen Atemalkoholmessgeräte und Gasgemische in Deutschland verglichen werden.

Die Eichämter stellen zur Eichung der beweissicheren Atemalkoholmessgeräte ebenfalls Gasgemische her. Die Gasgeneratoren der Eichämter werden jährlich von der PTB mit dem nationalen Normal verglichen und damit innerhalb der Rückführungskette auf das nationale Normal zurückgeführt.

2 Ziel der Arbeit

Für die Prüfungen im Rahmen der Bauartzulassung und Rückführung der Ethanolkonzentration auf die SI-Einheiten werden Kalibriergasgemische verwendet, die in der PTB hergestellt werden. Der dafür verwendete Prüfgasgenerator arbeitet nach dem Sättigungsprinzip. Ein Luftstrom wird durch temperierte Waschflaschen geleitet, in denen sich eine Ethanol-Wasser-Lösung befindet. Die Gaskonzentration wird über so genannte Verteilungskoeffizienten berechnet, die die Abhängigkeit der Massenkonzentration des Ethanols in der Gasphase von der Massenkonzentration des Ethanols in der Flüssigphase beschreiben. Die Verteilungskoeffizienten sind in der Literatur beschrieben. Die Werte der Koeffizienten aus unterschiedlichen Quellen (u. a. [4 – 9]) streuen allerdings stark. International werden die Koeffizienten von Dubowski als konventionell richtig angesehen, da sie in der Empfehlung der OIML (Organisation Internationale de Métrologie Légale) R 126 [10] aufgeführt sind. Die meisten nationalen Metrologieinstitute, die Atemalkoholkalibriergase auf diese Art herstellen, verwenden daher die Dubowski-Koeffizienten. Der Sättigungsgenerator wird schon sehr lange in diesem Arbeitsgebiet verwendet, da sich in einem Verfahrensschritt sowohl die Ethanolkonzentration als auch der Wasseranteil und die Gastemperatur realisieren lassen. Nachteilig ist jedoch, dass die zugrunde liegenden Verteilungskoeffizienten nicht ausreichend genau bekannt sind.

Bei der Berechnung der Unsicherheit der nach dem Sättigungsverfahren realisierten Ethanolkonzentration werden den Dubowski-Koeffizienten allerdings keine Unsicherheiten zugeordnet, da sie international als konventionell richtig angesehen werden. Diese Vorgehensweise ist für ein nationales Normal mit höchsten metrologischen Ansprüchen jedoch unbefriedigend.

Schwerpunkt dieser Arbeit ist deshalb der Aufbau eines Gasgenerators für Atemalkohol-Kalibriergasgemische mit dem die Ethanolkonzentration erstmals ohne empirische Berechnungsmethoden bestimmt werden kann. Die Messgröße „Ethanolkonzentration“ soll fundamental auf die SI-Einheiten zurückgeführt werden, indem sie durch Messung anderer Größen (z.B. Masse, Zeit, Temperatur etc.) bestimmt wird.

Dazu wird ein neues Herstellungskonzept entwickelt. Anstelle der Sättigung eines Gasstromes wird das Kalibriergas auf dynamisch-gravimetrische Art hergestellt. Die Zusammensetzung des Gases wird auf die Masse zurückgeführt und ist somit unabhängig von den Verteilungskoeffizienten. Die Messunsicherheit der Ethanolkonzentration wird nach dem GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement) [11] bestimmt.

Im zweiten Schritt werden die dynamisch-gravimetrisch erzeugten Gasgemische mit den Gasgemischen des Sättigungsgenerators verglichen, indem Atemalkoholmessgeräte als Komparatoren eingesetzt werden. Aus den Ergebnissen des experimentellen Vergleichs können neue Verteilungskoeffizienten für den relevanten Bereich der Atemalkoholmesstechnik bestimmt, beziehungsweise die Richtigkeit der von Dubowski ermittelten Verteilungskoeffizienten überprüft werden.

Zur Verdeutlichung der Vorgänge im Sättigungsgenerator werden Phasengleichgewichtsberechnungen vorgestellt, mit denen auf theoretischem Wege Verteilungskoeffizienten berechnet werden können.

3 *Stand der Technik*

3.1 Ostwaldsche Verteilungskoeffizienten

Bei der Untersuchung von Körperflüssigkeiten nach dem Konsum von Alkohol sind häufig Gleichgewichtszustände zwischen flüssigen und gasförmigen Phasen von Bedeutung, so zum Beispiel zwischen Blut und Luft, zwischen Urin und Luft oder zwischen Wasser und Luft.

Üblicherweise wird für die Beschreibung der Gleichgewichte bei der Verteilung von Ethanol im menschlichen Körper der Ostwaldsche Verteilungskoeffizient Q verwendet [4]. Demnach verteilt sich ein Stoff i zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase bei einer bestimmten Temperatur in einem konstanten Verhältnis, das unabhängig von der Konzentration des Stoffes ist. Sowohl die Massenkonzentration des Stoffes in der Flüssigkeit als auch die des Gases sind in mg/l angegeben.

$$Q = \frac{\beta_{i,\text{Lösung}}}{\beta_{i,\text{Gas}}} \quad (1)$$

Der Ostwaldsche Verteilungskoeffizient ist eine andere Schreibweise für die Beziehungen des Henry-Daltonschen Gesetzes. Die Voraussetzungen, unter denen die Beziehungen gelten, sind ideale, stark verdünnte Lösungen, bei denen das Lösungsmittel der flüssigen Phase keinen merklichen Dampfdruck hat und damit nur begrenzt in die Gasphase übergeht. Nur unter dieser Bedingung kann ein konstantes Verteilungsverhältnis Q angenommen werden, das unabhängig von der Gaskonzentration des betrachteten Stoffes ist.

Die Verteilungskoeffizienten in der Literatur liegen für die Temperatur von 34 °C im Bereich von 2383 bis 2587 (siehe Abbildung 1). Die Autoren der Originalquellen (u. a. [4 – 9]) haben die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen der Flüssigphase und der Gasphase der Stoffe Ethanol und Wasser mit unterschiedlichen Methoden bei unterschiedlichen Temperaturen und Ethanolkonzentrationen untersucht, geben jedoch keine Unsicherheiten für die ermittelten Werte an. Grüner beschreibt in [4] ausführlich die Historie der Messung der Verteilungskoeffizienten.

Von Dubowski ist in [5] die empirische Gleichung (2) angegeben, die durch gewichtete Mittelung unterschiedlicher Literaturdaten aus den Jahren 1911 bis 1974 entstanden ist. Sie gibt Ostwaldsche Verteilungskoeffizienten für die Verteilung von Ethanol in Wasser und in Luft in Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur an. Die Temperatur t hat die Einheit °C, die Massenkonzentrationen β die Einheit mg/l.

$$\beta_{\text{Ethanol,Gas}} = \beta_{\text{Ethanol,Lösung}} \cdot A_{\text{Dubowski}} \cdot \exp(B_{\text{Dubowski}} \cdot t) \quad (2)$$

mit $A_{\text{Dubowski}} = 0,04145 \cdot 10^{-3}$

$$B_{\text{Dubowski}} = 0,06583 \frac{1}{^{\circ}\text{C}}$$

Speziell für 34 °C ergibt sich

$$\beta_{\text{Ethanol,Gas}} = \beta_{\text{Ethanol,Lösung}} \cdot \frac{1}{2573} \quad (3)$$

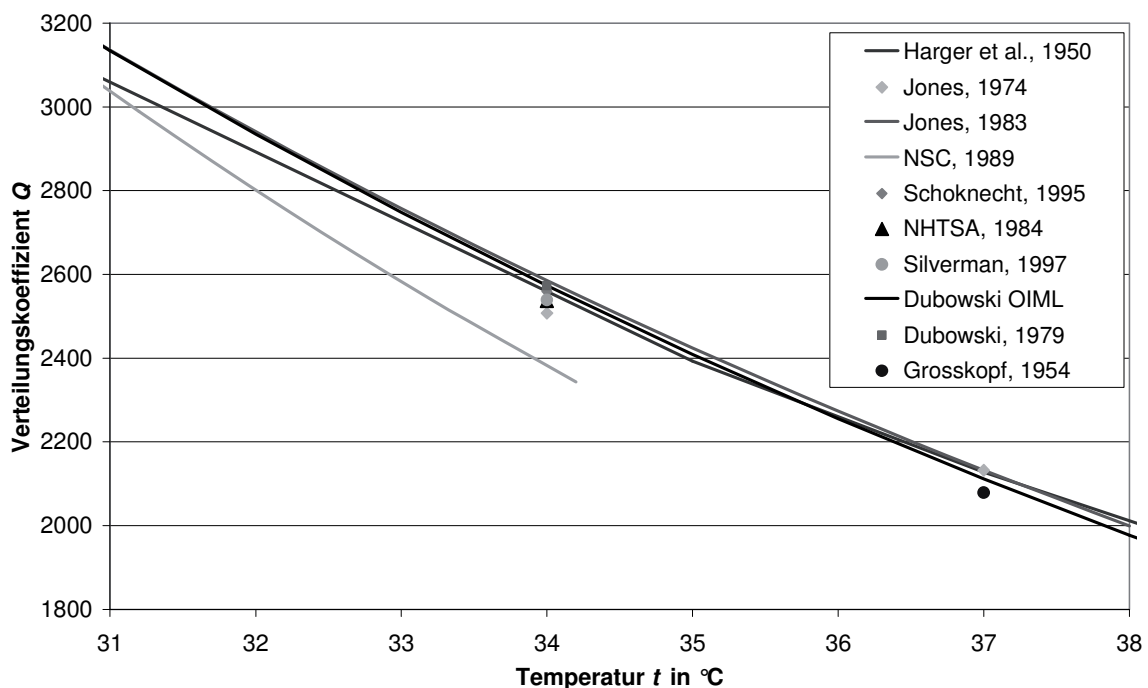


Abbildung 1: Verteilungskoeffizienten aus der Literatur

3.2 Kalibriergasgemische für Atemalkoholmessgeräte

Die Anforderungen an Kalibriergasgemische für beweissichere Atemalkoholmessgeräte orientieren sich in Deutschland an den Empfehlungen der OIML R 126 [10]. Detaillierte Anweisungen sind in der deutschen Norm DIN VDE 0405 Teil 4 [12] aufgeführt. Das Kalibriergas wird als Gasstrom mit leichtem Überdruck verwendet (etwa 20 hPa). Die Ethanolkonzentration wird als Massenkonzentration mit der Einheit mg Ethanol je l Kalibriergas angegeben. Die Spezifikationen sind in der Tabelle 1 angegeben. Temperatur, Volumenstrom und Ethanolkonzentration müssen dabei unabhängig voneinander variiert werden können, wobei bei jeder Kombination die relative Feuchte des Gases über 95 % liegen muss.

Tabelle 1: Anforderungen an das Kalibriergas für Atemalkoholmessgeräte in Deutschland nach DIN VDE 0405, Teil 2 und 4 [12, 13]

Zusammensetzung	Luft, Wasserdampf, Ethanol
Temperatur	28 °C - 40 °C
Volumenstrom	0,15 l/s - 0,25 l/s
Ethanolkonzentration	0 mg/l - 3 mg/l
Relative Feuchte	≥ 95%
Relative Unsicherheit der Ethanolkonzentration	≤ 1,6%

3.3 Herstellung der Kalibriergase nach dem Sättigungsverfahren

Die OIML R 126 schlägt für die Herstellung des Gasmisches das Sättigungsprinzip vor. Das nationale Normal der PTB für die Atemalkoholkonzentration ist analog dazu aufgebaut. Eine Ethanol-Wasser-Lösung bekannter Konzentration wird in drei Waschflaschen gefüllt und in einem Wasserbad auf die gewünschte Temperatur temperiert (siehe Abbildung 2). Ein Luftstrom wird durch die in Reihe geschalteten Flaschen geleitet und reichert sich auf diese Weise mit Wasser und Ethanol bis zur Sättigung an.

Die Ethanolkonzentration im Gasstrom wird durch die Lösungskonzentration und die Temperatur des Wasserbades bestimmt. Die Berechnung der Gaskonzentration erfolgt anhand der Dubowski-Gleichung (2).

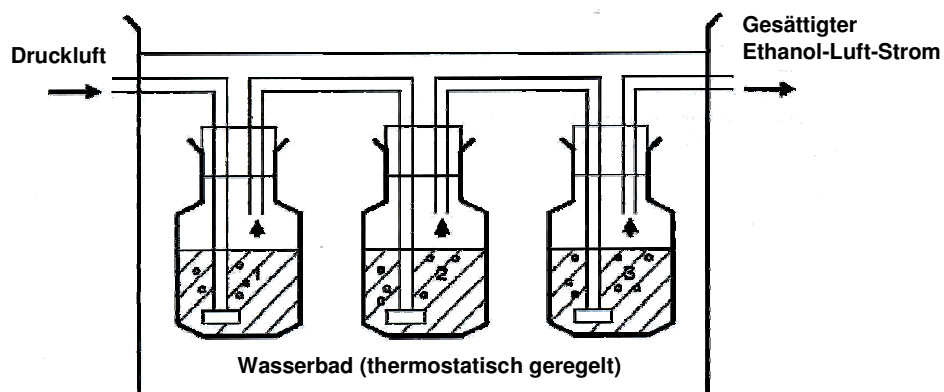


Abbildung 2: Schematischer Aufbau des dreistufigen Kalibriergasgenerators nach dem Sättigungsprinzip [12]

Über die Messung der Temperatur und die Bestimmung der Ethanolkonzentration der Lösung wird die Ethanolkonzentration im Gas auf die SI-Einheiten zurückgeführt. Das Verfahren wird international häufig angewendet, wenn wassergesättigte Kalibriergasgemische für Atemalkoholmessgeräte benötigt werden. Die Verteilungskoeffizienten von Dubowski sind innerhalb der nationalen Metrologieinstitute als konventionell richtig anerkannt, um eine Vergleichbarkeit der nationalen Normale zu schaffen.

Da jedoch zur Berechnung der Ethanolkonzentration im Gasgemisch die empirischen Verteilungskoeffizienten benötigt werden, ist die Rückführung nicht fundamental. Des Weiteren ist nicht klar, welche Verteilungskoeffizienten die tatsächlichen Vorgänge im Sättigungsgenerator am genauesten beschreiben, da die Werte in der Literatur streuen und keine Unsicherheiten angegeben sind.