

hochschule mannheim

Institut für
Energie- und
Umwelt-Messtechnik



Praktikum zur Vorlesung Umweltüberwachung (UMU)

Praktikumsversuch: Kalibrierung eines NO_x-Analysators
Für Immissionsmessungen

Inhaltsverzeichnis

0. Allgemeines:	3
Aufgabenstellung:	3
Zielsetzung:	3
Vorbereitung:	3
Mitzubringen sind:	3
1. Grundlagen	4
1.1 Kalibrierung	4
1.2 Kenngrößen	6
1.3 Messgenauigkeiten	8
1.4 Kenngrößen zur Beurteilung einer Kalibriergeraden	9
1.5 Stickstoffdioxidmessung	10
2. Messaufbau	11
2.1 Prinzipskizze des Messaufbaus	12
3. Versuchdurchführung	14
3.1 Ermittlung der Dynamik und der Messgenauigkeit	14
3.2 Aufnahme der Kalibrierfunktion	15
4. Auswertung	16
4.1 Ermittlung der dynamischen Kenngrößen:	16
4.2 Berechnung des Messfehlers	16
4.3 Kalibrierfunktion mit Kenngrößen	16
4.4 Kalibrierbericht vor Ort mit folgendem Aufbau	16

0. Allgemeines:

Aufgabenstellung:

Die Kalibrierung soll am Beispiel eines NO_x-Analyators für Immissionsmessungen experimentell durchgeführt werden. Dazu soll der Analyator mit Prüfgas beaufschlagt, messtechnische Kenngrößen ermittelt und seine Einstellung und Qualität beurteilt werden. Im Einzelnen sind durchzuführen:

- Kennenlernen der Apparatur durch Einweisung des Assistenten
- Experimentelle Bestimmung der zeitlichen Kenngrößen (Tot-, Anstiegs-, Einstell-, Abfall-, T95-Zeit)
- Berechnung der einzustellenden Prüfgaskonzentrationen
- Experimentelle Bestimmung der Genauigkeit des Analyators
- Experimentelle Aufnahme der Kalibrierfunktion
- Daraus Berechnung der Kenngrößen:
 - § Empfindlichkeit
 - § Linearität
 - § Untere Nachweisgrenze
 - § mit zugehörigen Genauigkeiten
- Erstellung eines Kalibrierberichtes vor Ort.

Zielsetzung:

Der Versuch „Kalibrierung“ soll in die Techniken moderner Kalibrierung von Gasanalysatoren mit zugehöriger Qualitätsbeurteilung experimentell einführen.

Vorbereitung:

- Studieren der Versuchsbeschreibung
- Kalibrierung aus Vorlesung „Umwelt- und Prozessüberwachung“
- Beantwortung der Fragen:
 1. Was sind Referenz- und Sekundärverfahren?
 2. Wozu dient die Routinekalibrierung?
 3. Welche Kenngrößen werden bei der Grundkalibrierung ermittelt?
 4. Was ist die Einstellzeit; wie wird sie bestimmt?
 5. Welche Bedeutung hat die Standardabweichung; wie wird sie berechnet?
 6. Wie wird die Linearität einer Kalibrierkurve beurteilt?
 7. Was haben wir zu messen? Wie gehen wir dabei vor?

Mitzubringen sind:

Versuchsbeschreibung, Taschenrechner, Labormantel, USB-Stick

1. Grundlagen

1.1 Kalibrierung

Jede Messung ist nur so genau, wie die zugehörige Kalibrierung.

Sie ist von fundamentaler Wichtigkeit für die gesamte Messtechnik (z.B. elektr. Betriebsmesstechnik, messtechnische Analytik, Umweltmesstechnik).

- **Referenz- bzw. Primärverfahren** sind gerichtlich anerkannte und nach DIN EN ISO/IEC 17025 festgelegte Nachweisverfahren (Prüf-, Mess- und Analysenverfahren), für die jahrelange fundierte Erfahrungen vorliegen, und die von vielen Anwendern beherrscht werden. Die Qualität des Prüf-, Mess- und Analyseergebnisses ist dabei bekannt und so hoch, dass sie zur Qualitätsbeurteilung der zugehörigen Sekundärverfahren verwendet werden. Sie sind somit Grundlage für die Kalibrierung der Sekundärverfahren und dienen in der Umweltanalytik zur vollständigen Bestimmung von Immissionen. Im Allgemeinen handelt es sich um Verfahren, die aufwendig und teuer sind und bei denen die Messergebnisse nicht kontinuierlich geliefert werden können. Als Referenzverfahren für die Messkomponente NO₂ ist das Salzmann-Verfahren vorgeschrieben.
- **Referenz- bzw. Primärstandards** sind Materiale, Substanzen oder eine Mischung von Substanzen, deren für den vorgesehenen Zweck spezifische Eigenschaften bekannt sind. Diese Eigenschaften werden aus der Messung von Basisgrößen (SI Einheitensystem) oder aus daraus abgeleiteten Größen gewonnen, wobei die Charakterisierung der Standards in der Regel mit den zugehörigen Referenzverfahren erfolgt. Die vorgegebenen Materiale oder Substanzen dienen zur Kalibrierung von Geräten, zur Beurteilung von Messmethoden und/oder zur Bestimmung von Materialkennwerten. Für NO₂ wird als Primärstandard die NO₂-Permeation vorgeschrieben, mit der unter Bezug auf das Referenzverfahren die Eigenschaften des Standards (hier: die NO₂-Konzentration) ausreichend genau bekannt ist.
- Der Begriff "Referenzverfahren" setzt voraus, dass für eine festgelegte Aufgabenstellung mehrere Verfahren für Realisierungen derselben Methodik vorhanden sind. Dies sind die so genannten **Sekundärverfahren**, die unter Bezug auf das Referenzverfahren als Alternative eingesetzt werden. Vorteil gegenüber den Referenzverfahren sind in der Regel der geringer Aufwand und die kontinuierliche Messmethodik, wobei aber eine größere Messungenauigkeit zu erwarten ist. Als Sekundärverfahren für den Nachweis von NO₂ wird das kontinuierliche Chemilumineszenz-Verfahren verwendet.
- **Transferstandards** sind transportable Standards, die im Labor und im Feld eingesetzt werden können. In der Regel handelt es sich um Prüfgasflaschen, Vorgemischte mit Verdünnungseinrichtung, Permeationssysteme oder unter bestimmten Bedingungen auch kalibrierte Vergleichsmessgeräte. Die Konzentration des Transferstandards wird durch Bezug auf das Referenzverfahren ermittelt. Primärstandards sind z.B. Transferstandards, wenn sie transportabel sind.

Die **Grundkalibrierung** eines Gerätes wird im Labor in der Regel mit Hilfe eines Prüfgases durchgeführt, dessen Konzentration bekannt ist. Sie liefert den grundlegenden Zusammenhang zwischen der Konzentration eines Standards und dem Messsignal des zu kalibrierenden Messgerätes.

Aus dieser sog. Kalibrierfunktion werden die Kenngrößen Empfindlichkeit, Genauigkeit, Linearität, untere/obere Nachweisgrenzen, Querempfindlichkeit und die zeitlichen Kenngrößen Totzeit, Einstellzeit sowie der Drift bestimmt.

Von allen Kalibrierverfahren erfordert die Grundkalibrierung den höchsten zeitlichen Aufwand.

Eine **Kontrollkalibrierung** wird zur Kontrolle der Grundkalibrierung eingesetzt. Sie verlangt einen geringeren Aufwand und wird in regelmäßigen Abständen z.B. nach Wartungsarbeiten mit transportablen Standards (Prüfgase in Druckbehältern, Permeationssysteme, Vorgemische mit Verdünnungseinrichtung, Prüfgasgeneratoren oder unter bestimmten Bedingungen auch kalibrierte Vergleichsmessgeräte) durchgeführt. Weiterhin dient sie zur Vergleichbarkeit mit Messeinrichtungen, die zeitlich und/oder räumlich unterschiedlich, oder nach anderen Messmethoden operieren.

Die **Routinekalibrierung** (Funktionskontrolle) dient der direkten Bestätigung eines reibungslosen Messbetriebes. Beispielsweise wird in Luftmessstationen alle 23 oder 25 Stunden Nullgas und ein Transferstandard automatisch auf die Analytoren aufgegeben, ihre Anzeigen protokolliert und in die Messzentralen gefunkt, so dass dort sofort auf Weiterbetrieb oder Stopp der Messung entschieden werden kann.

Bei der Kalibrierung wird der Anzeigewert des Messgerätes (Istwert) mit dem Wert (Sollwert) des Primär- bzw. Transferstandards verglichen. Häufig werden die Istwerte grafisch auf der Y-Achse den Sollwerten auf der X-Achse in Diagrammen, als sog. Kalibrierfunktionen dargestellt. Eine Kalibrierfunktion ist durch ihre Steigung (Empfindlichkeit) und ihren Achsenabschnitt festgelegt. Ein optimales Ergebnis wäre eine Gerade mit der Steigung eins und dem Achsenabschnitt null. Die Praxis lehrt häufig andere Erfahrung.

Ein Prüfgas eines Stoffes besteht aus dem Grundgas (auch Nullgas genannt) und der Beimengung des betreffenden Stoffes:

$$\dot{V}_{Prüf} = \dot{V}_{Bei} + \dot{V}_{Grund}$$

Im vorliegenden Versuch wird es nach dem Verdünnungsprinzip aus synthetischer Luft als Grundgas und NO₂ als konzentrierte Beimengung aus einer Permeationseinheit hergestellt. \dot{V}_{Grund} wird mit dem MDR1 (100% = 5000 ml/min) und \dot{V}_{Bei} an der Permeationseinheit eingestellt.

Die Prüfgaskonzentration berechnet sich mit folgenden Formeln:

$$C_{Prüf} = \frac{\dot{V}_{Bei}}{\dot{V}_{Prüf}} * C_{Bei}$$

$$C_{Bei} = \frac{P * K_{Gas}}{\dot{V}_{Bei}}$$

$$K_{Gas} = \frac{V_M}{M_{Bei}}$$

$$\dot{V}_{Bei} = 73,4 * p_{Vor} - 23,5 \quad [\text{ml/min}]$$

Dabei sind:

\dot{V}_{Bei}	=	Volumenstrom durch die Permeationseinheit (ml/min); <u>Genauigkeit $\pm 3,1$ % des Messwertes bzw. $\pm 4,4$ ml/min als absoluter Fehler</u>
P_{Vor}	=	Druckeinstellung an der Permeationseinheit (bar)
\dot{V}_{Grund}	=	Nullgasvolumenstrom <u>Genauigkeit ± 1 % des MW bzw. $\pm 10,7$ ml/min als absoluter Fehler beider der 20%-Einstellung des MDR1</u>
P	=	Permeationsrate des Permeationsröhrchen; bei $P(\text{NO}_2) = 309$ ng/min; <u>Genauigkeit $\pm 1,6$ % der Permeationsrate bzw. $\pm 4,9$ ng/min als absoluter Fehler</u>
K_{Gas}	=	Gasfaktor bei Normbedingungen (ml/g)
M_{Bei}	=	Molekulargewicht von NO ₂ (g/mol)
V_M	=	molares Volumen bei Normbedingungen für ideale Gase
$C_{Prüf}$	=	Prüfgaskonzentration
C_{Bei}	=	Permeationskonzentration.

1.2 Kenngrößen

Bekannt sind Ihnen aus früheren Vorlesungen die gerätetechnischen Kenngrößen

- Empfindlichkeit b als die Steigung einer Messkurve. Ihre Einheit ist hier $[b] = 1 \text{ ppm/ppm}$
- Linearität $y = b \cdot x + a$. Die Analysatoren sind meist linearisiert, so dass zwischen dem Istwert y und dem Sollwert x ein linearer Zusammenhang besteht, obwohl der physikalische Zusammenhang häufig auf einer e-Funktion basiert. Die Steigung b , hier die Empfindlichkeit, und der Achsenabschnitt a sind zu ermitteln. Die Linearität wird häufig durch den Regressionskoeffizient ausgedrückt – siehe Kap. 1.4
- Genauigkeit als der statistische und systematische Fehler einer Messung. Berechnungsdetails siehe Kap. 1.3
- Untere Nachweisgrenze als untere Messgrenze des Arbeitsbereiches
- Obere Nachweisgrenze als obere Messbereichsgrenze. Bei dem NO_x-Analyator sind die Messbereiche umschaltbar

In der Umweltüberwachung kommt als weitere Kenngröße hinzu die

- Querempfindlichkeit Q . Sie ist die Empfindlichkeit einer Störkomponente (S) in Bezug auf die Empfindlichkeit der Messkomponente (M), also

$$Q = \frac{y_s / x_s}{y_m / x_m} \quad \text{mit } y_s, y_m \text{ als Istwert und } x_s, x_m \text{ als Sollwert}$$

Sie wird hier nicht bestimmt.

Von Wichtigkeit sind ferner die dynamischen Kenngrößen von Messgeräten nach DIN ISO 9169:1996-08:

- Totzeit (T10-Zeit) als die Zeitspanne, bis das Gerät auf eine Änderung der gemessenen Luftbeschaffenheit reagiert bzw. 10% des stabilisierten Endwertes (zeitlicher Mittelwert x_{ij}) angezeigt.
- Anstiegs- bzw. Abfallzeit sind die Zeit an denen das Gerät 10% bzw. 90% des stabilisierten Endwertes x_{ij} anzeigt (T90-Zeit).
- Die Einstellzeit ist die Summe aus der Totzeit, und Anstiegs- oder Abfallzeit. Falls sich die Anstiegszeit und die Abfallzeit unterscheiden, ist die längere Zeitspanne für die Berechnung der Einstellzeit heranzuziehen.
- T95-Zeit ist die Zeit, die ein Messgerät benötigt um nach einer Änderung der Luftbeschaffenheit 95% des zeitlichen Mittelwertes anzuzeigen.
- Der Drift wird durch die zeitliche Änderung des Parameters b der Kalibriergeraden ausgedrückt: $D = \frac{Db}{Dt}$. Bei der Kalibrierung wählt man die Zeitspanne Dt als Zeitintervall der zwischen den beabsichtigten Kalibrierungen. Gerätehersteller geben den Drift für Messgeräte üblicherweise für einen und 14 Tage an.

Die zeitlichen Verfahrenskenngrößen sind am Diagramm 1 verdeutlicht.

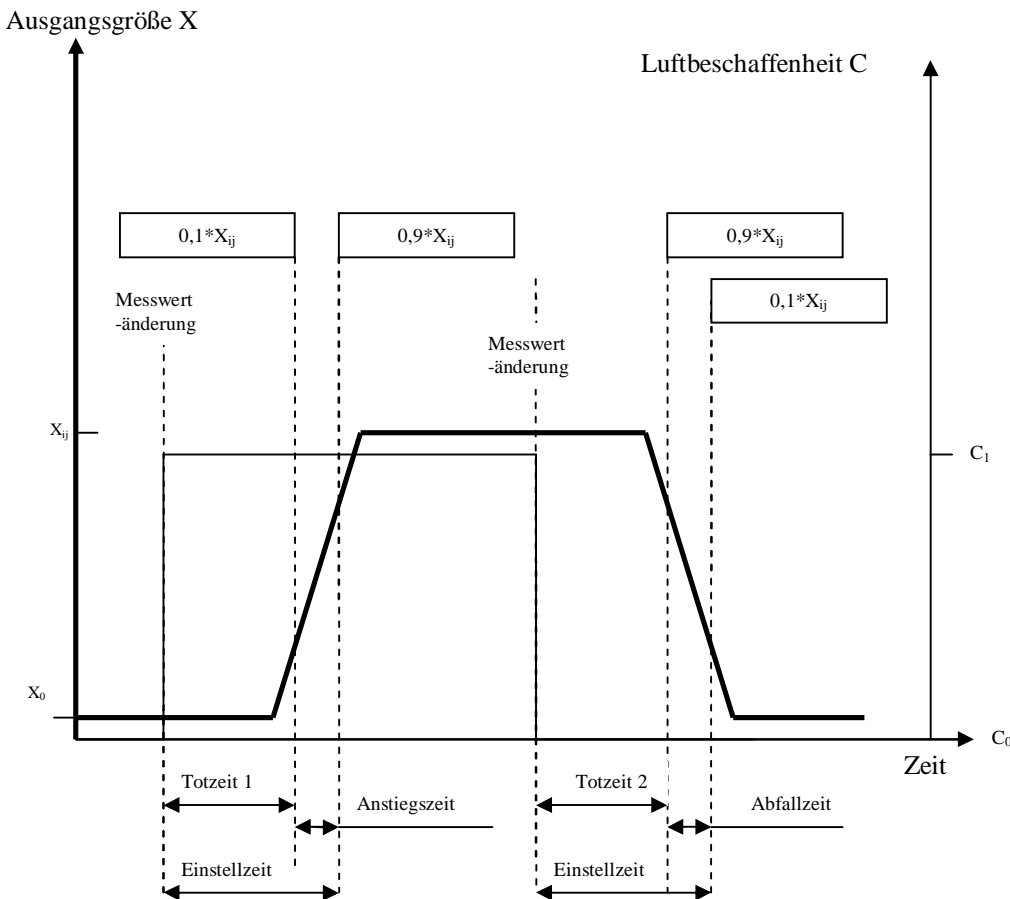


Diagramm 1: Dynamische Kenngrößen

1.3 Messgenauigkeiten

Jeder Messwert ist mit statistischen und systematischen Fehlern behaftet. Ursachen für systematische Fehler sind z.B. falsch geeichte und ungenaue Messgeräte, Querempfindlichkeiten und Änderung der Messbedingungen. Diese Fehler sind im Gegensatz zu den statistischen Fehlern im Allgemeinen vermeidbar und bei den Messungen konstant.

Bei der Qualitätssicherung sind diese zu beachten. Zur Wiederholung und der Einfachheit halber seien die hier relevanten Formeln nachfolgend zusammengefasst, die Sie dann in der Auswertung anwenden.

Bei Messverfahren zur Bestimmung von der Luftbeschaffenheit mit einem kontinuierlichen Messgerät wird das stabilisierte Messsignal zeitlich gemittelt.

$$x_{ij} = \frac{1}{N_k} * \overset{\circ}{a}_k x_k$$

Im Versuch sind nach der Einstellzeit des Messgerätes 10 Messwerte in 2½ min am Gerät abzulesen und in die Tabelle 1 einzutragen. Aus den 10 Messwerten (x_k) und der Anzahl der Messwerte (N_k) wird der zeitliche Mittelwert berechnet.

Aus den zeitlichen Mittelwerten x_{ij} wird der statistische Mittelwert berechnet.

$$\bar{x}_i = \frac{1}{N_i} * \overset{\circ}{a}_j x_{ij}$$

Im Versuch ist N_i die Anzahl der drei berechneten zeitlichen Mittelwerte x_{ij} .

Die persönliche Messgenauigkeit eines Kalibrierpunktes, auch bekannt als so genannte Wiederholungspräzision, wird mit der Berechnung (Schätzung) der Standardabweichung s_i bestimmt.

$$s_i = \sqrt{\frac{1}{(N_i - 1)} * \overset{\circ}{a}_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}$$

Der relative Messfehler f_{Mess} wird berechnet nach $f_{\text{Mess}} = \frac{s_i}{\bar{x}_i}$.

- N_i = Anzahl der Messungen
- x_{ij} = zeitlicher Mittelwert der Messung i
- \bar{x}_i = statistischer Mittelwert
- f_{Mess} = relative Messfehler eines Kalibrierpunktes

Die statistischen Abweichungen ($x_{ij} - \bar{x}_i$) aus dem sich der statistische Gesamtfehler zusammensetzt sind zufällig im Idealfall um dem Mittelwert \bar{x}_i normalverteilt.

Bei der Prüfgasherstellung treten systematische Fehler durch die Ungenauigkeit der Größen Permeationsrate P , Beimengungsvolumenstrom \dot{V}_{Bei} und Grundgasvolumen \dot{V}_{Grund}

auf. Nach systematischer Fehlerfortpflanzung kann der maximale Fehler DF_{\max} der Größe berechnet werden. Im Versuch soll der maximale Fehler von $C_{\text{Prüf}}$ bestimmt werden.

$$DF_{\max} = \left| \frac{\partial F}{\partial a} * Da \right| + \left| \frac{\partial F}{\partial b} * Db \right| + \dots + \left| \frac{\partial F}{\partial n} * Dz \right|$$

Da ist der absolute Fehler der Größe a bzw. der Größe P, \dot{V}_{Bei} und \dot{V}_{Grund} .

Der relative systematische Fehler f_{sys} der Prüfgaskonzentration bei der Herstellung wird

mit $f_{\text{sys}} = \frac{DF_{\max}}{C_{\text{Prüf}}}$ berechnet.

Der **gesamte Fehler des Kalibrierpunktes** wird mit $f_{\text{ges}} = f_{\text{sys}} + f_{\text{Mess}}$ geschätzt.

1.4 Kenngrößen zur Beurteilung einer Kalibriergeraden

Regressionskoeffizient:

Für die Beurteilung der Linearität einer Kalibrierkurve wird die Korrelationsanalyse in Betracht gezogen. Sie untersucht Zusammenhänge zwischen Zufallsvariablen anhand einer Stichprobe. Eine Maßzahl für die Stärke und Richtung eines linearen Zusammenhanges ist der Korrelationskoeffizient r.

r = 0 bedeutet, dass kein Zusammenhang besteht. x und y sind voneinander unabhängig. Nähert sich r -1 oder 1 an, wird die lineare Abhängigkeit immer wahrscheinlicher.

$$r = \frac{\sum xy - \frac{(\sum x)(\sum y)}{N_i}}{\sqrt{\left(\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N_i} \right) \left(\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{N_i} \right)}}$$

Je größer der Stichproben- (Merkmals-) Umfang N_i ist, desto besser wird die Schätzung.

Empfindlichkeit b und Achsenabschnitt a für die Ausgleichsgerade $y = b*x + a$:

$$b = \frac{\sum xy - \frac{(\sum x)(\sum y)}{N_i}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N_i}}$$

$$a = \frac{\sum y - b \sum x}{N_i}$$

Die Standardabweichung s_x und s_y :

$$s_x = \sqrt{\frac{1}{(N_i - 1)} * \sum_j (x_i - \bar{x})^2}$$

$$s_y = \sqrt{\frac{1}{(N_i - 1)} * \sum_j (y_i - \bar{y})^2}$$

Die Standardabweichung s_{yx} für y wenn x einen bestimmten Wert auf der Regressionsgeraden annimmt.

Fehler! Es ist nicht möglich, durch die Bearbeitung von Feldfunktionen Objekte zu erstellen.

Fehler! Es ist nicht möglich, durch die Bearbeitung von Feldfunktionen Objekte zu erstellen. **Fehler! Es ist nicht möglich, durch die Bearbeitung von Feldfunktionen Objekte zu erstellen.** **Fehler! Es ist nicht möglich, durch die Bearbeitung von Feldfunktionen Objekte zu erstellen.**

Standardabweichung s_a des Achsenabschnittes a :
$$s_a = s_{yx} \times \sqrt{\frac{1}{N_i} + \frac{(\bar{x})^2}{Q_x}}$$

Standardabweichung s_b der Empfindlichkeit b :
$$s_b = \frac{s_{yx}}{\sqrt{Q_x}} = \sqrt{\frac{s_{yx}^2}{Q_x}}$$

Bestimmung der unteren Nachweisgrenze: (auch Bestimmungsgrenze)

Die Nachweisgrenze stellt den unteren Bereich des Arbeitsbereiches einer Prüfmethode dar.

Liegt eine Kalibrierfunktion vor, dient die Standardabweichung des Achsenabschnitts s_a und der Achsenabschnitt a als Maß der unteren Nachweisgrenze.

Der Messwert y gilt dann als sicher bestimmt, wenn $y \geq a + 2s_a$ ist, wobei die Aussage eine Wahrscheinlichkeit von 95,4% (2-Sigma) hat.

Anmerkung: Dies sind einfache Berechnungen und in der Literatur werden entsprechend komplexere dargelegt. Hier liegt der Vorteil in der Einfachheit und der mit 2s verknüpften hohen statistischen Sicherheit.

1.5 Stickstoffdioxidmessung

Salzmann-Verfahren (Referenzmessverfahren für NO₂)

Das manuelle photometrische Salzmann-Verfahren dient als Basismessverfahren zur Bestimmung von Stickstoffdioxid sowohl in der Außenluft, in Abgasen als auch in Prüfgasen. Dabei wird die Probeluft durch eine Reaktionslösung geleitet, die sich mit Stickstoffdioxid zu einem roten Azofarbstoff umsetzt. Die Farbintensität der Reaktionslösung wird als Extinktion mit einem Photometer gemessen. Die Extinktion ist ein Maß für die in dem Probevolumen enthaltene NO₂-Konzentration.

Chemilumineszenz-Verfahren mit Konverter (Sekundärmessverfahren für NO bzw. NO₂)

Bei der Chemilumineszenz werden NO-Moleküle mit O₃ zu NO₂ oxidiert und zur Emission von Strahlung angeregt. Die Intensität der emittierten Strahlung ist ein Maß für die Konzentration des reagierenden Gases. Die Strahlung wird von einem Detektor (z.B. Photomultiplier) erfasst und in ein elektrisches Signal umgewandelt.

Da neben NO auch NO₂ gemessen werden soll, zur Chemilumineszenz-Reaktion aber NO-Moleküle erforderlich sind, wird das NO₂ in einem Konverter, der als Reduktionsmittel

üblicherweise Molybdän enthält, bei ca. 300 bis 370 °C zu NO reduziert und als solches gemessen.

Bild 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Chemilumineszenz-Analysators:

Das Propengas wird am Gaseinlass angesaugt, passiert ein Partikelfilter und gelangt dann über den Flussregler (kritische Düse, Kapillare oder Massenflussregler) direkt oder nach Umleitung über den NO₂-Konverter in die Reaktionskammer. Das für diese Reaktion benötigte Ozon wird im Ozongenerator üblicherweise durch UV-Bestrahlung in einem getrockneten geregelten Luftstrom erzeugt. Der in der Reaktionskammer erforderliche Unterdruck wird durch die Messgaspumpe erzeugt. Diese wird im Allgemeinen durch ein Aktivkohlefilter vor dem überschüssigen Ozon geschützt. Die bei der Reaktion emittierte Strahlung wird nach Passieren eines Interferenzfilters vom Photomultiplier in ein elektrisches Signal umgewandelt. Die Interferenzen stammen im Wesentlichen aus Reaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Ozon.

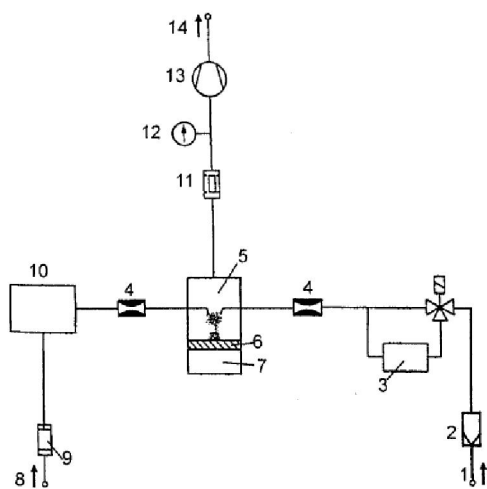


Bild 1. Prinzipieller Aufbau eines Chemilumineszenz-Analysators zur Bestimmung von NO und NO_x

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1 Gaseinlass | 8 Luftansaugung |
| 2 Partikelfilter | 9 Trockenmittel |
| 3 Konverter | 10 Ozon-Generator |
| 4 Flussregler | 11 Aktivkohlefilter |
| 5 Reaktionskammer | 12 Manometer |
| 6 Interferenzfilter | 13 Vakuumpumpe |
| 7 Photomultiplier | 14 Gasauslass |

Quelle: VDI 2353 Blatt 2

Bei Geräten mit zwei Reaktionskammern, von denen eine direkt mit Probengas, die andere über den Konverter beschickt wird, sind gleichzeitig NO- und NO_x-Messungen möglich. Die Differenz aus beiden Messungen ergibt die NO₂-Konzentration im Probengas.

Das hier zu kalibrierende Messgerät ist ein bewährter NO_x-Analysator der Firma Horiba, Typ APNA 350 E. Die technischen Daten sind:

Messverfahren:	Chemilumineszenz
Messgrößen:	Konzentrationen von NO, NO ₂ , NO _x
Messbereiche:	0 - 0,1 / 0,2 / 0,5 und 1 ppm.
Rauschen:	kleiner 0,001 ppm
Nullpunkt Drift:	kleiner ± 0,002 ppm pro Tag kleiner ± 0,008 ppm in 14 Tagen
Eichpunkt Drift:	kleiner ±2% vom Vollausschlag pro Tag Kleiner ±8% vom Vollausschlag in 14 Tagen.

2. Messaufbau

2.1 Prinzipskizze des Messaufbaus

Die Kalibrierstation besteht aus den 6 Modulen: Nullgasverteiler, Blendeneinheit, Verdünnungseinheit, Permeationseinheit, Gasphasentitrationseinheit und Befeuchtungseinheit.

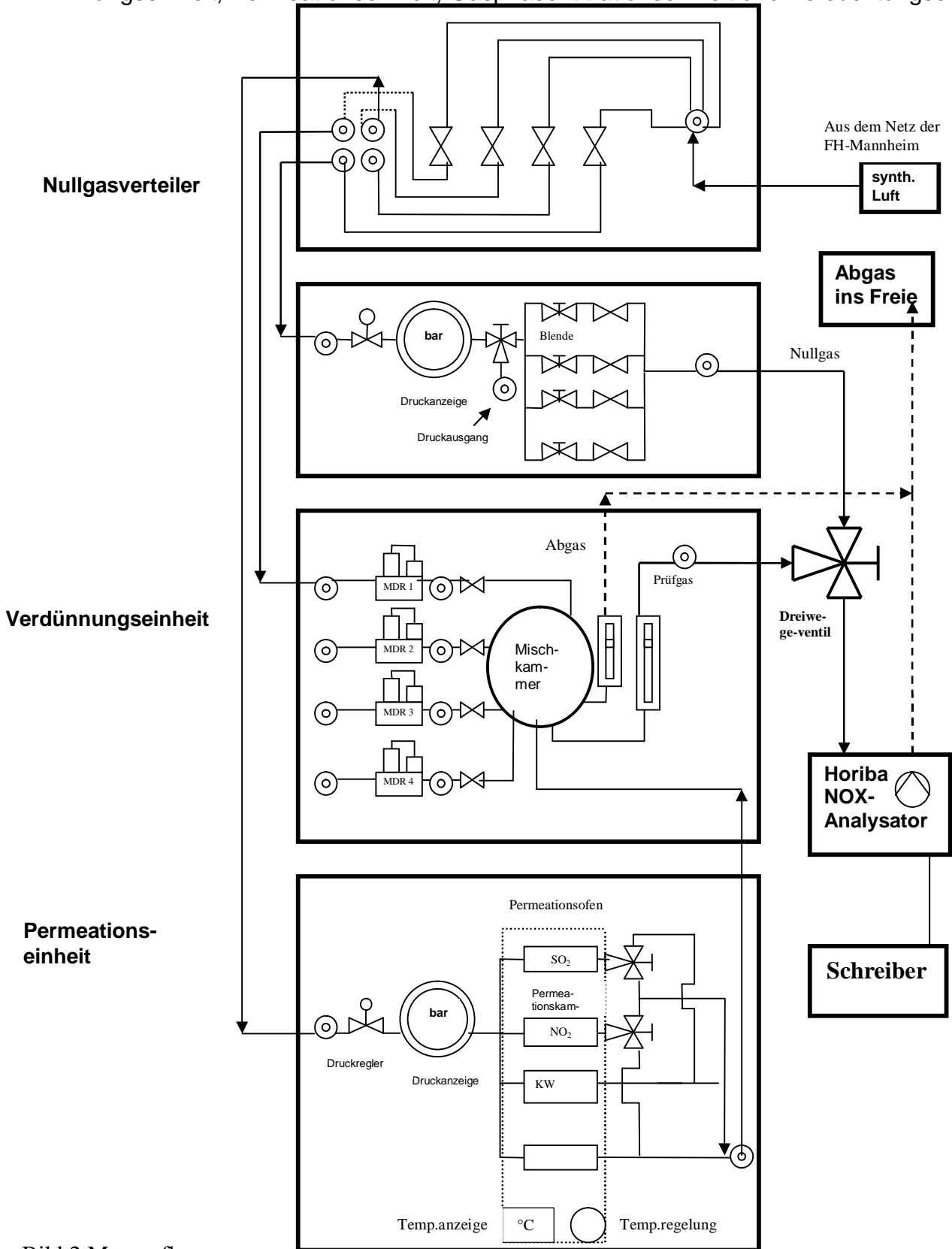


Bild 2 Messaufbau am 19"-Rack untergebracht. Die ersten 4 Einheiten werden in dem vorliegenden versuch benötigt – siehe Bild 2.

Die oberste Einheit verteilt das Nullgas, das synthetische Luft aus 78 Vol% N₂, 21 Vol-% O₂ und 1Vol-% Ar ist und aus dem FH-Gasnetz bezogen wird, über Zweiwegeventile zur Blendeneinheit (1), Verdünnungseinheit (2) und Permeationseinheit (3).

Mit der Blendeneinheit können Volumenströme in linearer Abhängigkeit des Vordruckes erzeugt werden. Werden Blenden im überkritischen Druckbereich (Vordruck größer 2,2 bar für Luft bei Normbedingungen) betrieben, dann ist der Volumenstrom eine lineare Funktion des Vordruckes, der Temperatur, des Umgebungsdruckes und des Blendenquerschnittes.

Die Verdünnungseinheit ist mit einer Mischkammer aus Glas und vier Massendurchflussreglern (MDR) ausgestattet. Die MDR regeln den Volumenstrom nach einem thermischen Prinzip, indem ein Draht erhitzt und in Abhängigkeit des Volumenstromes und Wärmekapazität des Gases gekühlt wird. Das Maß für den Volumenstrom ist die Abkühlung des Drahtes, die über den elektrischen Widerstand gemessen wird. Die MDR sind bei Normbedingungen mit Stickstoff geeicht. Luft besitzt fast die gleiche molare Wärmekapazität wie N₂ und muss deshalb nicht korrigiert werden.

Die Permeationseinheit kann für verschiedene Permeationsröhrchen (z.B. SO₂, NO₂, BTX) verwendet werden.

NO₂-Prüfgase im Bereich der Immissionskonzentrationen lassen sich stabil mit der Permeationsmethode herstellen.

In einem Permeationsröhrchen werden NO₂-Moleküle durch eine Membran (z.B. aus PTFE), abgegeben und mit Umspülung von einem Teil des Grundgasstromes aufgenommen. Hier wird die Größe des Permeationsvolumenstromes in Abhängigkeit des Vordruckes durch eine Blende gewählt.

Durch anschließende Verdünnung mit dem Grundgas lassen sich Konzentrationen von 100 bis 1200 µg/m³ herstellen.

Die Permeationsrate des NO₂ ist von der Art und der Beschaffenheit der Membran sowie Temperatur und Konzentrationsunterschied zwischen innerer und äußerer Seite der Permeationsmembran abhängig.

Der Volumenstrom des Grundgases um die Membran sollte nicht mehr als 167 ml/min betragen, so dass Temperaturschwankungen gering gehalten werden.

Mit der Befeuchtungseinheit kann H₂O-Dampf dosiert in das Prüfgas geleitet und damit die Querempfindlichkeit eines Messgerätes gegenüber Luftfeuchte untersucht werden.

In der Gasphasentitrationseinheit wird NO, das stabil in Gasflaschen gehalten werden kann, mit O₃ dosiert versetzt, also in Gasphase titriert. Daraus entsteht NO₂, so dass man damit beide Kanäle eines NO_x-Gerätes simultan kalibrieren kann. Auch kann man damit den Konverterwirkungsgrad des NO_x-Gerätes bestimmen. Ferner kann man mit dem in dieser Einheit befindlichen Ozongenerator ein O₃-Analysator kalibrieren.

3. Versuchsdurchführung

Die Versuchsanordnung befindet sich in betriebsbereitem Zustand. Der Assistent weist Sie in den Gebrauch der Geräte ein, die Sie anschließend selbständig bedienen. Sollten Unklarheiten, Unregelmäßigkeiten, Störungen auftreten, bitte keine eigenmächtigen Korrekturen vornehmen, sondern den Assistenten rufen!

Kontrolle am Analysator: Das Prüfgas wird auf der Rückseite am Eingang „Sample in“ in das Gerät, das Abgas am Ausgang „Exhaust“ über ein Schlauch ins Freie geleitet. Für den Versuch ist am Analysator die Einstellung NO₂-Messung und ein Messbereich von 0,2 ppm zu wählen.

Kontrolle am Kalibrierstand: Ein Schlauch von der Nullgasverteilereinheit Eingang „Nullgas“ ist mit der Hauptleitung für die synthetische Luftzufuhr verbunden und der Hahn an der Leitung geöffnet.

An der Permeationseinheit wird eine Temperatur von 40 °C angezeigt.

Kontrolle am Schreiber: Es ist analog mit einer Spannung 0-10 V an den Analysator angeschlossen. Am Schreibgerät steht der Schalter „Messsignal“ auf 0-10 V. Die Schreiblaufzeit von 6 cm/min ist einzustellen.

3.1 Ermittlung der Dynamik und der Messgenauigkeit

Damit man ein Gefühl für die Einstellzeit des Analysators und damit auch für die Zeitdauer der nachfolgenden Messungen erhält, empfiehlt es sich, zuerst die dynamischen Kenngrößen Einstellzeit, der Totzeit, der Anstiegszeit und der Abfallzeit zu bestimmen. In diesem Zuge kann man die Messgenauigkeit des Analysators gleich mitbestimmen.

Dazu wird eine Sprungfunktion des Luftbeschaffenheitsmerkmals aufgegeben.

Im Versuch wird der NO_x-Analyator als erstes mit reinem Nullgas aus der Blendeneinheit beaufschlagt und nach konstanter Anzeige auf Prüfgaszufuhr gewechselt.

1. An der Verteilereinheit Ventil 1, 2 und 3 öffnen. Der Pfeil der Ventile muss nach links zeigen und es sollte Luft hörbar strömen.
2. Den Vordruck an der Blendeneinheit auf 3 bar und an der Permeationseinheit auf 2 bar regeln.
3. Den Schreibkopf des Schreibers auf Papier lassen.
4. Drei-Wege-Ventil (am freihängenden Schlauch zum Analysator) gegen Uhrzeigersinn drehen, so dass der Pfeil auf dem Hahn Richtung Blendeneinheit zeigt. Der Analysator misst jetzt reines Nullgas. Stabilisierte Messwerte abwarten (3-5 Minuten).
5. MDR1 (100% = 5000 ml/min Nullgas) am Regler der Verdünnungseinheit auf 20,0 % (ca. 60 % des Messwertbereiches) einstellen. Kurz warten.
6. Dieser Schritt wird von einer zweiten Person auf dem Protokoll des Schreibergerätes markiert!
Drei-Wege-Ventil am freien Schlauch 180 ° drehen, so dass der Pfeil Richtung Mischkammer zeigt.
Pendelt bei der Umstellung am Dreiwegeventil von Null- auf Prüfgaszufuhr das Rotameter am Ausgang „Prüfgas“ der Mischeinheit, und zeigt der Ausgang „Abgas“

stets einen Durchfluss an, haben Sie es richtig gemacht, ansonsten Assistenten benachrichtigen. Es strömt nun Prüfgas in den Analysator.

Hinweis: Nach dem sich die Kurve am Schreiber stabilisiert hat, 1 Minute messen und jede 10 Sekunden den Messwert in Tabelle 1 „Dynamik“ notieren (5 Werte).

7. Auch diesen Schritt von einer zweiten Person auf Schreiberprotokoll markieren lassen!

Drei-Wege-Ventil wieder auf reiner Nullgaszufuhr umstellen (180° nach rechts).

Den Versuch wiederholen sie so häufig, dass eine Genauigkeit von 1,0% für die Einzelmessung gewährleistet ist!

Hinweis: Nach der dritten Messung aus zeitlichen Gründen abbrechen.

Die Werte für die Tot-, Anstiegs-, Abfall- und Einstellzeit sind aus dem Schreiberprotokoll abzumessen und in Tabelle 1 „Dynamik + Messgenauigkeit“ zu protokollieren.

3.2 Aufnahme der Kalibrierfunktion

Versuchsvorbereitung:

Es sind die **Sollkonzentrationen** des Prüfgases bei folgenden Nullgaseinstellungen am MDR1 von 100, 65, 45, 30, 20 und 15% zu berechnen und in Tabelle 2 „Kalibrierfunktion“ einzutragen.

Es ist darauf zu achten, dass die Gleichung für den Permeationsvolumenstrom und die MDR-Ströme bei **Normbedingungen** kalibriert sind. Für die Korrektur des Permeationsvolumenstromes ist die Permeationstemperatur zu verwenden.

Ferner ist die **Einstellzeit** aus Versuch a) zu bestimmen.

Danach stellen Sie Schreibgeschwindigkeit des Schreibers auf 3 cm/min ein und beginnen wie folgt zu messen; dabei tragen Sie die Messwerte in Tabelle 2 ein.

Versuchsdurchführung:

- 1) Es sind Umgebungsdruck und Temperatur an der Messstation abzulesen und in Tabelle 2 „Kalibrierfunktion“ zu protokollieren.
- 2) An der Verteilereinheit Ventil 1, 2 und 3 öffnen.
- 3) Schreibkopf auf Papier schalten.
- 4) Drei-Wege-Ventil auf Nullgaszufuhr stellen und nach der doppelten Einstellzeit den Messwert datieren.
- 5) MDR1 auf 100% Nullgasanteil stellen und Dreiwegeventil 180° drehen, so dass Prüfgas angesaugt wird.
- 6) Nach der doppelten Einstellzeit, Wert aufschreiben und MDR1 auf 65% stellen.
- 7) Nach doppelter Einstellzeit und Wertdatierung, MDR1 auf 45% stellen.
- 8) Nach doppelter Einstellzeit und Wertdatierung, MDR1 auf 30% stellen.
- 9) Nach zweifacher Einstellzeit und Wertdatierung, MDR1 auf 20% stellen.
- 10) Nach zweifacher Einstellzeit und Wertdatierung, MDR1 auf 15% stellen.
- 11) Wieder auf Nullgaszufuhr am Dreiwegeventil umstellen und nach der doppelten Einstellzeit den Messwert datieren.

4. Auswertung

Die Messwerte sind in die Tabellen, die als Anlage beiliegen, von Hand als Protokolle einzutragen. Die rechnerisch zu ermittelnden Kenngrößen können entweder mit Taschenrechner ermittelt und von Hand in die weitere Anlage oder am Instituts-PC auf der vorgegebenen Anlagenmaske errechnet und eingetragen werden.

4.1 Ermittlung der dynamischen Kenngrößen: Einstell-, Tot-, Anstiegs-, und Abfallzeit

Die Einstell-, Tot-, Anstiegs- und Abfallzeit sind aus dem Schreiberprotokoll ablesbar und in *Tabelle 1 „Dynamik + Messgenauigkeit“* einzutragen. Aus den drei Wiederholungen werden die Werte gemittelt und die längste Zeitspanne für die Totzeit gewählt. Die Einstellzeit ist die Summe aus der längsten Totzeit und der längeren Abfall- bzw. Anstiegszeit.

4.2 Berechnung des Messfehlers

Berechnen Sie den Gesamtfehler f_{ges} nach den Formeln aus Kapitel 1.3 „Messgenauigkeiten“. Tragen Sie die Werte für den persönlichen Messfehler (Wiederholungspräzision) f_{mess} , den systematischen relativen Fehler f_{sys} und den Gesamtfehler f_{ges} in *Tabelle 1 „Dynamik + Messgenauigkeit“*. Vergleichen Sie ihren persönlichen Messfehler mit dem Rauschen des Horiba-Gerätes. Haben Sie genau gemessen? Wie könnte man die systematischen Fehler bei der Kalibrierung vermeiden bzw. verringern?

4.3 Kalibrierfunktion mit Kenngrößen

Die Kalibrierfunktionen sind mit den Anzeigewerten auf der Y-Achse in Abhängigkeit der Sollwerte (X-Achse) und in Abhängigkeit der Verdünnungseinstellungen in einem Diagramm auf Millimeterpapier oder in Excel darzustellen. Wenn Sie Excel verwenden sollte ein Hilfsraster mit möglichst kleiner Skalierung verwendet werden. Die berechnete Ausgleichsgerade ist mit in das Diagramm ein zuzeichnen. Für die Beurteilung der Kalibrierfunktion und Berechnung der Ausgleichsgeraden werden die Formeln aus Kapitel 1.4 verwendet. Die *Tabelle 3* ist in Excelformat auf dem PC gespeichert und dient bei der Auswertung. Tragen Sie die berechneten Sollwerte x und die Anzeigewerte y in die vorgesehenen Spalten. Was können Sie über die Linearität der Funktion aussagen? Beurteilen Sie mit der Empfindlichkeit b ihr „Horiba“ Messgerät. Wo liegen ihre gemessenen Nullpunkte der Kalibrierung im Vergleich zur unteren Nachweisgrenze? Zur Kontrolle der Messgenauigkeit bei der Aufstellung der Kalibrierfunktion tragen Sie zu der berechneten Ausgleichsgeraden den Bereich des persönlichen Messfehlers f_{mess} und des Gesamtfehlers f_{ges} mit Fehlerbalken als den absoluten über den Messbereich konstanten Fehler der Sollkonzentration bei 20%-Verdünnung ein. Dies kann auch über Excel erfolgen.

4.4 Kalibrierbericht vor Ort mit folgenden Aufbau

1. ausgefülltes Deckblatt der Praktikumanleitung
2. Beschreibung der Versuchsdurchführung:
Kurzbeschreibung (1/2 Seite) der Durchführung mit Bestätigung anhand der Anleitung.
Falls Sie von der Versuchsbeschreibung abweichen, begründen Sie ihr Vorgehen.
3. Messprotokolle (Tabelle 1 + 2)
4. Auswertungsblatt (Tabelle 3)
5. Schlusssatz: Gesamte Beurteilung des Gerätes und der Durchführung (Max. 1/2 Seite).

Tabelle 1 „Dynamik + Messgenauigkeit“

	Konzentration 1. Messung	Konzentration 2. Messung	Konzentration 3. Messung
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
Zeitl. Mittelwert			
Stat. Mittelwert			
Standardabweichung			

Rel. Messfehler f_{mess} %	
System. Rel. Fehler f_{sys} %	
Gesamtfehler f_{ges} %	

Messung	Totzeit 1 [sec]	Anstigszeit [sec]	Totzeit 2 [sec]	Abfallzeit [sec]
1				
2				
3				
Gemittelte Werte				
Einstellzeit				

Tabelle 2 „Kalibrierfunktion“

Umgebungstemperatur [°C]	
Umgebungsdruck [bar]	

	x	y
%-Einstellung	Berechnete Konzentration	Anzeige-Konzentration
Verdünnung		
	Sollwert	Istwert
Nullpunkt		
100		
65		
45		
30		
20		
15		
Nullpunkt		

Tabelle 3

	x	y	x*y	x²	y²
%-Einstellung	Berechnete Konzentration	Anzeige-Konzentration			
Verdünnung					
100					
65					
45					
30					
20					
15					
Messpunkte-Anzahl	Σx	Σy	Σx*y	Σx²	Σy²
6					
Mittelwert					
Standardabweichung <i>S_x S_y</i>					
Varianz <i>s²</i>					
Empfindlichkeit b					
y-Achsenabschnitt a					
r					
Q_x					
Q_y					
Q_{xy}					
S_{xy}					
S_{yx}					
(S_{yx})²					
Überprüfung von					
r					
b					
S_{yx}					
Standardabweichung der Steigung b und des Achsenabschnittes a					
S_a					
S_b					
Überprüfung		gleich			
Nachweisgrenze					