Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Validierung von Messmethoden die bei Vergasungsanlagen angewendet werden und Abschätzung der Messunsicherheit

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hermann Hofbauer
(E166 Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften)

Proj.-Ass. Dipl.-Ing. Harald Kohl
(Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften)

eingereicht an der Technischen Universität Wien

von

Nina Baldauf

0430722. (E 066 473)

Rosengasse 4

7422 Riedlingsdorf

Riedlingsdorf, im Juni 2013

_____

Nina, Baldauf

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Riedlingsdorf, im Juni 2013

_____

Nina, Baldauf

Danksagung

Der letzte große Teil meines Studiums liegt nun vor mir, die Diplomarbeit, und somit ist es an der Zeit ein großes Dankeschön an alle zu richten, die diese lange und anstrengende Zeit mit mir verbracht haben.

Ich danke meinen Eltern, die dieses Studium überhaupt erst ermöglicht haben. Dabei möchte ich meiner Mutter ein großes Lob aussprechen, weil sie mich immer wieder motiviert hat weiter zu machen. Meinem Vater möchte ich speziell danken, dass er egal in welche Situation immer stolz auf mich war.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer DI Harald Kohl, der auf seine eigene, unverwechselbare Art und Weise, und seinem großen Fachwissen, dem Entstehen dieser Diplomarbeit beigetragen hat

Auch an dieser Stelle sei ein unendlich großes Dankeschön an meinen Studiendekan, Institutsvorstand und Chef Univ. Prof. DI Dr. techn. Hermann Hofbauer zu richten. Er hat immer eine Lösung gefunden wenn man mit Problemen zu ihm gekommen ist.

Ich möchte auch meiner ganzen Familie für alle guten Taten, die viele Geduld und allen guten Wünschen und Anregungen ein Danke aussprechen.

Meinen leider verstorbenen Großeltern möchte ich hier sagen, ich danke euch für alles, in meinem Herzen werdet ihr immer da sein.

Danke an alle meine Freunde und Arbeitskollegen die mich in den letzten Jahren ertragen haben.

Und zuletzt danke lieber Peter, dass du mich auch in der zickigsten Phase noch immer gern hast.

Kurzfassung

Ziel dieser Diplomarbeit ist der Versuch einer Validierung der Messmethoden der AG Zukunftsfähige Energietechnik an der TU Wien bzw. des Prüflabors für Feuerungsanlagen, welche an der Technikumsanlage zur Analyse der Produktgaszusammensetzung eingesetzt werden.

Die Methoden zur Bestimmung der Konzentration an Ammoniak (NH_3), Schwefelwasserstoff (H_2S)und Teer basieren nicht oder nur teilweise auf Normen.

Im Zuge der Validierung sollen folgende Verfahrenskenngrößen gefunden werden: Arbeitsbereich/Präzision/Selektivität/Robustheit/Richtigkeit desweiteren soll eine Abschätzung der Messunsicherheit durchgeführt werden.

Zur Durchführung dieser Validierung wurde eine Prüfapparatur errichtet mit der es möglich war, ein Messgas mit vorberechneten Sollwerten zu generieren. Womit ein Eindruck über die Qualität der Probenahme gewonnen werden kann. Das Hauptstück der Apparatur ist eine Glasmischkammer, welche begleitbeheizt wird. Die Steuerung der Gasströme erfolgt über einen Massflowcontroller bzw. ein Nadelventil und ein Rotameter. Die Dosierung des Analyten in der anderen Aufbauvariante erfolgte mittels Laborspritzenpumpe.

Mit Hilfe von Excel wurde eine Auswertung gemacht. Es zeigt sich dass die Versuche die mit HCL durchgeführt wurden nicht dieselbe Präzision und Richtigkeit aufweisen wie die Versuche mit H_2S und NH_3. Der Arbeitsbereich in dem die H_2S und NH_3 Versuche durchgeführt wurden war auch zutreffend.

Der Versuch bezüglich der Robustheit bei der Ammoniakmessung zeigte, dass die verwendete Versuchsdurchführung (1.Flasche Toluol) Abweichungen verursacht.

Weitere Versuche mit HCl sowie Variationen zum Test der Robustheit mit zum Beispiel Kohlendioxid als Trägergas oder eine Variation der Kühlbadtemperatur wären ebenfalls interessant.

Abstract

The aim of this diploma thesis is an attempt to validate the methods of measurement used by the workgroup Sustainable Energy Engineering at the Vienna University of Technology, respectively those of the testing laboratory for furnaces, which are used at the pilot plant for the evaluation of producer gas composition.

The methods of measuring the concentrations of ammonia (NH_3), hydrogen sulfide (H_2S) and tar are not or only partially based on standards.

As part of this validation the following process-parameters were meant to be found: range/ precision/ selectivity/ruggedness/ trueness. In addition, measurement inaccuracies were assessed.

To perform this validation, we built a testing plant with which it was possible to produce a measuring-gas with previously computed tolerance values, by means of which we could obtain an impression about the quality of the sampling.

The main part of the testing plant is a vitreous-mixing chamber which is corollary heated.

The gas stream was controlled by a massflow-controller, respectively by a needle valve together with a rotameter.

The dosage of analytes in the other setup version was ensured via a syringe pump.

The test results were then evaluated with the help of Excel.

It turned out that all trials conducted with HCl did not show the same precision and trueness as those conducted with H_2S and NH_3.

The scope of work for trials with H_2S and NH_3 was appropriate.

As far as the factor of ruggedness of measurement for ammonia was concerned, it was shown that the test set-up had caused discrepancies.

More attempts with HCl as well as variations in testing the ruggedness with e.g. carbon dioxide as gas carrier or a variation of cooling bath temperatures would also have been of interest.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 2
2 Theoretische Grundlagen der Diplomarbeit 3
2.1 Validierung 3
2.2 Methode zur Messung von HCl, H_2S und NH_3 im Produktgas 6
2.2.1 Methode Ammoniak 6
2.2.2 Methode zur Bestimmung von H_2S 10
2.2.3 Methode zur Bestimmung von HCl 15
3 Versuchsdurchführung und Apparatur 16
3.1 Versuchsapparatur 16
3.1.1 Aufbau 1, Mischung zweier Gase 18
3.1.2 Aufbau 2, Mischung flüssige und gasförmige Phasen 19
3.2 Berechnung der Sollwerte 21
3.3 Validierungsplan und Versuchsdurchführung 22
4 Ergebnisse / Auswertung 26
4.1 H_2S Auswertung und Ergebnisse 26
4.2 HCl Auswertung und Ergebnisse 37
4.3 NH_3 39
4.4 Theoretische Überlegung zur Validierung der Teermessmethode 48
5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen 49
5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der statistischen Auswertungen 49
5.2 Schlussfolgerungen 51
6 Anhang 53
7 Literaturverzeichnis 55
8 Abbildungsverzeichnis 57
9 Formelverzeichnis 58
10 Tabellenverzeichnis 59

1 Einleitung

Zielsetzung der Diplomarbeit war es eine Validierung von Messmethoden die bei Vergasungsanlagen angewendet werden durchzuführen und die Messunsicherheit abzuschätzen.

In der Arbeitsgruppe zukunftsfähige Energietechnik werden vom Fachbereich Analytik bzw. vom Prüflabor für Feuerungsanlagen Messungen an den Technikumsanlagen sowie an bestehenden Vergasungsanlagen z.B. in Güssing, Oberwart, Senden und Villach bezüglich der Produktgaszusammensetzung durchgeführt. Die Methoden zur Spezienbestimmung Ammoniak NH_3, Schwefelwasserstoff H_2S und Teer basieren nicht oder nur teilweise auf gängigen Normen.

Daraus resultiert die Notwendigkeit diese Methoden zu validieren um die Qualitätssicherung zu steigern.

Im Zuge der Validierung sollen die Verfahrenskenngrößen Arbeitsbereich/Präzision/Selektivität/Robustheit/Richtigkeit gefunden werden.

Weiters soll eine Abschätzung der Messunsicherheit durchgeführt werden.

Der Ablauf der Diplomarbeit beinhaltet das Ausarbeiten eines Validierungsplans, das festlegen der Validierungsmethoden, das konstruieren einer geeigneten Anlage, die Durchführung der Versuche und deren Analyse auf den jeweils zu verwendenden Geräten (IC oder Titrino), die Auswertung der Ergebnisse sowie die Berichterstellung.

Diese Tätigkeiten sollten in einem Zeitraum von 6 Monaten erfolgen.

2 Theoretische Grundlagen der Diplomarbeit

2.1 Validierung

Ein essentieller Bestandteil einer akkreditierten Prüfstelle ist die Wahrung der Richtigkeit und Vergleichbarkeit der erhobenen Daten.

Dafür notwendig ist die Einrichtung eines internen Qualitätsmanagements. Ein wichtiger Bestandteil eines solchen Qualitätsmanagementsystems sind validierte Messmethoden.

Validierung und Methodenvalidierung werden in diversen Quellen erwähnt. Eine einheitliche Definition dafür existiert nicht. Alle Quellen besagen jedoch, dass es notwendig ist in Hinblick der Verwendung gut charakterisierte Methoden zum Einsatz zu bringen. Ich zitiere nun einige Quellen:

EN ISO/IEC 17025:2005, Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2005: „Die Validierung ist die Bestätigung durch Untersuchung und Bereitstellung eines Nachweises, dass die besonderen Anforderungen für einen speziellen beabsichtigten Gebrauch erfüllt werden.“ [1]

Funk, Dammann, Donnevert, Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie: “Die Validierung eines Analysenverfahrens ermittelt, ob das Verfahren die Anforderungen eines bestimmten Verwendungszwecks und einschließlich aller Einzelschritte zuverlässig alle vorgegebenen Spezifikationen und Qualitätsmerkmale erfüllt.“[2]

EN 14412:2004 Innenraumluftqualität - Passivsammler zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und Dämpfen - Anleitung zur Auswahl, Anwendung und Handhabung; Deutsche Fassung: „Verfahren zur Bewertung der Leistung eines Messverfahrens und zur Prüfung, ob die Leistung bestimmte vorgegebene Kriterien erfüllt.“[15]

EN ISO 9000:2005, Qualitätsmanagementsysteme - Grundlagen und Begriffe (ISO 9000:2005); Dreisprachige Fassung EN ISO 9000:2005: „Bestätigung durch Bereitstellung eines objektiven Nachweises, dass die Anforderungen für einen

spezifischen beabsichtigten Gebrauch oder eine spezifische beabsichtigte Anwendung erfüllt worden sind.“[16]

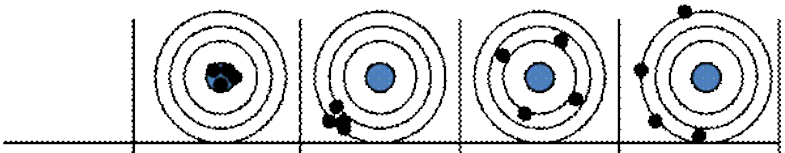
EN ISO 5840-3:2013, Herz- und Gefäßimplantate - Herzklappenprothesen - Teil 3: Durch minimal-invasive Methoden implantierter Herzklappenersatz (ISO 5840-3:2013); Deutsche Fassung EN ISO 5840-3:2013: “Bestätigung durch Untersuchung und Schaffung objektiver Nachweise, dass die besonderen Anforderungen für eine bestimmte vorgesehene Verwendung durchgängig erfüllt werden können.“[17]

EN ISO 14937:2009, Sterilisation von Produkten für die Gesundheitsfürsorge - Allgemeine Anforderungen an die Charakterisierung eines sterilisierenden Agens und an die Entwicklung, Validierung und Lenkung der Anwendung eines Sterilisationsverfahrens für Medizinprodukte (ISO 14937:2009); Deutsche Fassung EN ISO 14937:2009: „ein dokumentiertes Verfahren zum Erbringen, Aufzeichnen und Interpretieren der Ergebnisse, die für den Nachweis benötigt werden, dass ein Verfahren beständig Produkte liefert, die den vorgegebenen Spezifikationen entsprechen“[18]

Die Validierung von analytischen Messmethoden setzt sich aus Bestimmung und Bewertung qualitätsrelevanter Validierungsparameter zusammen. Dazu zählen:

Präzision: Die Präzision gibt an, wie stark die Analysenwerte aufgrund zufälliger Fehler streuen [3] wobei man auch noch zwischen Wiederholpräzision (Präzision unter Wiederholbedingungen/Wiederholbarkeit) und Vergleichspräzision (Präzision unter Vergleichsbedingungen /Vergleichbarkeit) unterscheidet

Richtigkeit: Die Richtigkeit ist ein Maß für die Abweichung eines Messwertes vom richtigen (‚wahren‘) Wert aufgrund eines systematischen Fehlers [3,7]



	A	B	C	D
Präzision	gut	gut	schlecht	schlecht
Richtigkeit	gut	schlecht	mäßig	schlecht

Abbildung 1: Präzision und Richtigkeit [4]

Anwendungsbereich: Das festgelegte und experimentell bestimmte Intervall zwischen niedrigster und höchster Massen- bzw. Stoffkonzentration in der Richtigkeit, Präzision, Selektivität und Robustheit nachgewiesen werden können [5,6,7]

Nachweisgrenze: Die Nachweisgrenze ist die Entscheidungsgrenze für das Vorhanden sein des Analyten, somit die kleinste Konzentration die quantitativ erfasst werden kann. [5,8,14]

Bestimmungsgrenze: Die Bestimmungsgrenze ist die kleinste Konzentration des Analyten, ab der die Messung die Anforderung an die Präzision erfüllt. [5,7,8,14]

Selektivität: Zeigt dass die Methode ähnliche bzw. verwandte Substanzen vom Analyten unterscheiden bzw. abgrenzen kann. [5,6]

Robustheit: Robustheit ist dann vorhanden, wenn trotz Änderungen der Testbedingung das Ergebnis nicht oder nur unwesentlich verfälscht wird. Es ist somit der Bereich relativer Unempfindlichkeit der Methode. [6,7]

Validierung ist kein einmaliger Vorgang. Es muss laufend Nachvalidiert werden, insbesondere dann wenn sich am Ablauf im Labor etwas ändert, z.B. es wurde ein neues Gerät angeschafft, es gibt einen oder mehrere neue Mitarbeiter oder wenn das Messverfahren geändert wurde. [5,6]

Einige Schritte bei der Methodenvalidierung sind:

- ein Ziel festlegen (was möchte ich wissen)
- festlegen der benötigten Daten
- festlegen der Methode zur Datenbeschaffung
- notieren der Qualitätskriterien und Art der Reagenzien und Geräte
- Vorgehensweise zur Auffindung kritischer Punkte
- Charakterisierung der Methode (sprich ist die Methode in diesem Arbeitsbereich, die Art der Probe geeignet)
- Einführung von Qualitätsregelkarten und regelmäßiges Messen von Kontrollproben
- Dokumentation
  [6,7,8]

2.2 Methode zur Messung von HCl, H_2S und NH_3 im Produktgas

2.2.1 Methode Ammoniak

Die bestehende Methode zur Messung von Ammoniak beruht auf der VDI Richtlinie 3496. In dieser Richtlinie wird Gas durch eine verdünnte Schwefelsäure geleitet. Das im Gas vorhandene NH_3 wird durch Bildung von Ammoniumsulfat in der Waschflüssigkeit gebunden. [9]

Das gebildete Ammoniumsulfat wird in unserem Fall mit Hilfe der Kapillarionenchromatographie analysiert. [9]

Die adaptierte Form dieser Messmethode die im Prüflabor verwendet wird funktioniert folgendermaßen. Sämtliche verwendete Gaswaschflaschen haben ein Volumen von 250 ml. Abhängig vom Grad der Verunreinigung des zu Messenden Gases wird das Waschflaschenset für Rohgasmessstellen wie folgt zusammen gebaut:

Gesamtmenge Absorptionslösung 250ml welche aufgeteilt wird auf 1.Flasche 50ml 2.Flasche 100ml 3.Flasche 100ml danach folgen zur Schonung der verwendeten Pumpe eine Leerflasche , eine Flasche mit 150ml Toluol um die gasförmigen Teere

abzuscheiden und eine weitere Leerflasche um ein Einsaugen der Waschflüssigkeit in die Pumpe zu verhindern. Die verwendeten Einsätze sind für die Flaschen 2 und 3 sowie für die mit Toluol befüllte Flasche Fritten. Diese Fritten sind Spezialanfertigungen. Sie verfügen über Kugelschliffverbindungen zur einfachen Handhabe und einen Frittenaufsatz der Porosität 0.

Die restlichen Flaschen 1,4,6 werden mit Einleitrohren ohne Fritte bestückt. Sämtliche Kugelschliffverbindungen werden mit Schlifffett eingefettet und mit Kugelschliffklemmen gesichert. Die Schliffe an den Waschflaschen werden ebenfalls mit Schliffklemmen gesichert. Eine eigens angefertigte Umlenkung ermöglicht es das Waschflaschenset in kleinere Kühlbäder zu stellen.

Für Reingasmessungen (bei denen keine Teerbeladung mehr existieren sollte) ist das Waschflaschenset wesentlich einfacher aufgebaut.

Gesamtmenge der Absorptionslösung ist 200ml. Diese werden in 2 Flaschen aufgeteilt zu je 100ml und als letztes folgt eine Leerflasche. Die beiden 100ml Flaschen werden mit Fritten verschlossen; die Leerflasche mit einem einfachen Einleitrohr.

Die verwendete Absorptionslösung ist 0,05molare H_2SO_4.

Das Kühlbad ist mit einem Glykol /Wasser - Gemisch befüllt, welches mit einem Kryostaten auf -1°C temperiert wird.

Es wird mit Hilfe einer Zambelli Pumpe Gas mit einem Volumenstrom von ca. 1,5-2 l/min abgesaugt. Höher soll der Durchfluss nicht eingestellt werden, da dies das Risiko birgt, dass nicht alles in der Waschflüssigkeit absorbiert wird. Die Dauer der Messung ist abhängig vom erwarteten Messwert und bewegt sich in einem Zeitraum von 10-35 min.

Bevor eine Messung gestartet wird, wird im hauseigenen Formular (siehe nächste Seite) der Gaszählerstand abgelesen und eingetragen, sowie die herrschende Temperatur und die Systemzeit der Anlage.

Nach Abschluss der Messung wird wiederum der aktuelle Stand an der Gasuhr und die Temperatur abgelesen und in das Formular eingetragen. Dies dient dazu das abgesaugte Normvolumen an Produkt /Messgas zu berechnen.

Das Flaschenset wird anschließend abgebaut und die Waschflüssigkeit in einem 500 ml Messzylinder gesammelt. Alle Fritten, Einleitrohre und Waschflaschen werden mit frischer H_2SO_4 in den gleichen Zylinder gut nachgewaschen. Anschließend wird das Probenvolumen bestimmt und die Probe in eine Probenflasche übergeführt.

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN Vienna University of Technology	**Prüflabor für Feuerungsanlagen** am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften
FO - 202 **NH_3 - Gehalt im Produktgas**	**Version 1** **Datum: 18.02.2008**

Seite 9 von 65

Auftrags-Nr.	
Datum der Probenahme	

Bezeichnung	

Probenahme					
Proben Nr.					
PLS-Zeit d. Messung	**[-]**				
Dauer	**[min]**				
Gasuhr: V_{Beginn}	**[m^3]**				
V_{Ende}	**[m^3]**				
T_{Beginn}	**[°C]**				
T_{Ende}	**[°C]**				
Absorptionslösung	**[ml]**				
Probenvolumen	**[ml]**				

Bemerkungen, Notizen

Sachbearbeiter		**Datum / Unterschrift**	

IC-Analyse					
Messwert IC	**[mg/l]**				
Verdünnung	**1 :**				
NH_4^+ - Konzentration	**[mg/l]**				
NH_3 - Konzentration	**[ppm]**				

Bemerkungen, Notizen

Sachbearbeiter		**Datum / Unterschrift**	

Abbildung 2: Formular 202 Prüflabor

Die Analyse der Ammoniakproben wird im Labor des Prüflabors durchgeführt. Das Analysenprinzip ist die Ionenchromatographie. Das derzeit in Verwendung befindliche System ist ein Kapillarionenchromatographiesystem der Firma Dionex, die ICS 5000.

Abbildung 3: ICS 5000 [10]

Die Proben werden, wenn nötig, verdünnt gemessen und der Messwert wird ebenfalls in das oben abgebildete Formular eingetragen.

2.2.2 Methode zur Bestimmung von H_2S

Die Methode zur Bestimmung von H_2S basiert im wesentlichen auf der Norm EN ISO 6326 Teil 3. Hierbei wird Absorption in basischen wässrigen Lösungen zur Anwendung gebracht, da das zu messende Gas ein saures Gas ist. Die verwendete Absorptionslösung ist eine 35%-ige Kaliumhydroxydlösung. [9]

Der Aufbau der Waschflaschensets ist wie bei Ammoniak abhängig von der vermuteten Teerbeladung des Mess-/Produktgases. Sets für die Rohgasmessstelle bestehen aus 2 100ml Waschflaschen, 4 250ml Flaschen, einer Verbindungskurve, 3 Fritten und 3 Einleitrohren. Das Absorptionslösungsvolumen beträgt 80ml KOH. Diese werden zu je 40ml in die 2 100ml Waschflaschen gefüllt und mit Fritten bestückt. Diese beiden Flaschen sind im Set die 2. und 3. Flasche. Als erste Flasche wird eine 250ml Flasche mit ca. 100ml Toluol befüllt und mit einem Einleitrohr versehen. Die letzten 3 Flaschen sind, wie bei der Ammoniakmessung, eine Leerflasche, eine mit Toluol gefüllte Flasche und eine Leerflasche, wobei die mit Toluol gefüllte Flasche mit einer Fritte versehen wird und die beiden leeren Flaschen mit Einleitrohren. Die Kugelschliffverbindungen werden mit Schlifffett eingefettet um eventuelle Undichtigkeiten zu vermeiden. Alle Schliffverbindungen werden mit Schliffklemmen gesichert.

Für Reingasmessungen werden nur 2 100ml Waschflaschen und eine 250ml Wachflasche verwendet. Es kommen 80ml Kaliumhydroxyd zum Einsatz diese werden zu je 40ml in die 100ml Flaschen gefüllt und mit Fritten verschlossen.

Der Ablauf der Messung ist wiederum ähnlich. Es existiert ein Formular (FO 203) zur H_2S Bestimmung. In dieses Formular werden vor Beginn der Messung der Wert der Gasuhr, sowie die Temperatur, die an der verwendeten Zambelli-Pumpe abgelesen werden, eingetragen. Die Dauer der Messung ist wiederum abhängig vom erwarteten Messwert und bewegt sich im Zeitraum zwischen 10 und 60 min. Bei sehr feuchten Produktgasen begrenzt sich die Messdauer auf jene Zeitspanne, bis so viel Wasser aus dem Gas in der wässrigen Phase kondensiert wurde, dass die Waschflaschen überlaufen.

Nachdem die Messung beendet wurde, werden wieder der Gaszählerstand und die Temperatur aufgeschrieben. Der Inhalt des Waschflaschensets wird in einen Scheidetrichter gegeben. Wobei alle Glasbauteile mit Reinstwasser gut nachgespült werden. Die wässrige Phase wird abgetrennt in einen Messzylinder und das Volumen, das das Probenvolumen darstellt wird notiert und anschließend in eine Probenflasche übergeführt.

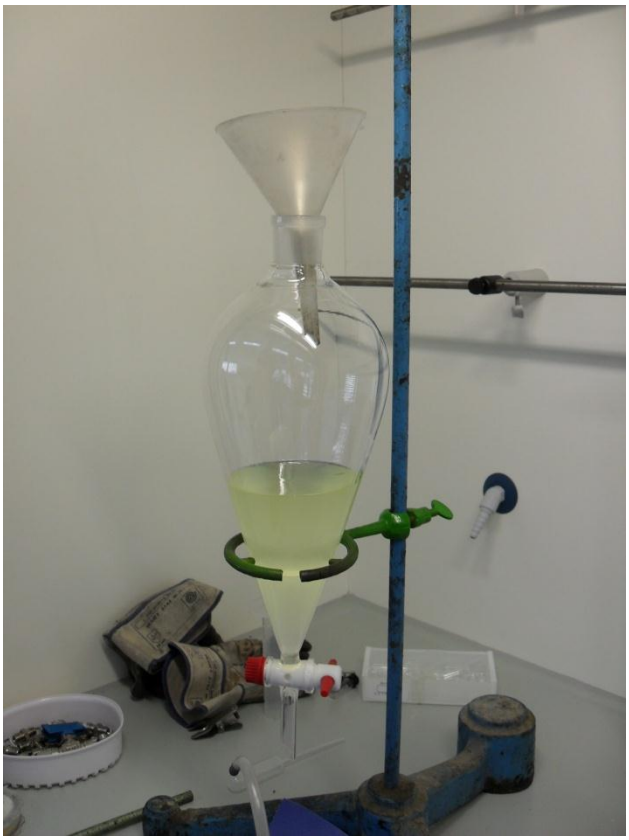


Abbildung 4: Scheidetrichter mit H_2S Probe

Die Analyse der Probe wird mit einem Metrohm Titrino Basic durchgeführt. Das Messprinzip dieses Automaten ist, potentiometrische Titration. Die Arbeitselektrode hierbei ist eine Ag-Titrode, das Titriermittel ist Silbernitratlösung ($AgNO_3$).

Abbildung 5: Titrino [11]

Für den ersten Titrationsversuch werden 10ml der Absorptionslösung in das Titriergefäß gegeben und mit 90ml frischer KOH verdünnt und ein Magnetrührer hineingelegt. Anschließend wird das Titrationsgefäß in die Halterung eingehängt. Die Titrode und die Bürette werden appliziert und es wird kontrolliert ob Kollisionsfreiheit mit dem Magnetrührer herrscht. Anschließend wird das Stickstoffventil auf „Durchspülen“ gestellt und der Magnetrührer eingeschaltet. Dieser Umspülvorgang sollte ca. 5 min dauern. Wenn nach 5 min das Potential (das direkt am Gerät abgelesen werden kann) stabil ist, wird die Methode Schwefel gestartet. Nach Eingabe des Probenvolumens hat man dann 20 Sekunden lang Zeit das Stickstoffventil um 180° zu drehen. Der Titrationsprozess startet dann automatisch.

Im Verlauf der Titration werden durch das Silbernitrat Ag+ -Ionen zugeführt welche mit den in der Probe vorhandenen Sulfidionen einen unlöslichen Niederschlag bilden und damit das Potential beeinflussen. Am Beginn der Titration sind genug Sulfidionen vorhanden und es ändert sich das Potential nur kaum, mit fortschreitender Titration werden die Suldifionen weniger, und damit die Potentialänderung bei gleicher Zudosierung von $AgNO_3$ größer, dies bewirkt am Äquivalenzpunkt eine maximale Potentialänderung. Damit entsteht der Kurvenverlauf der an der Software des Geräts beobachtet werden kann. [9]

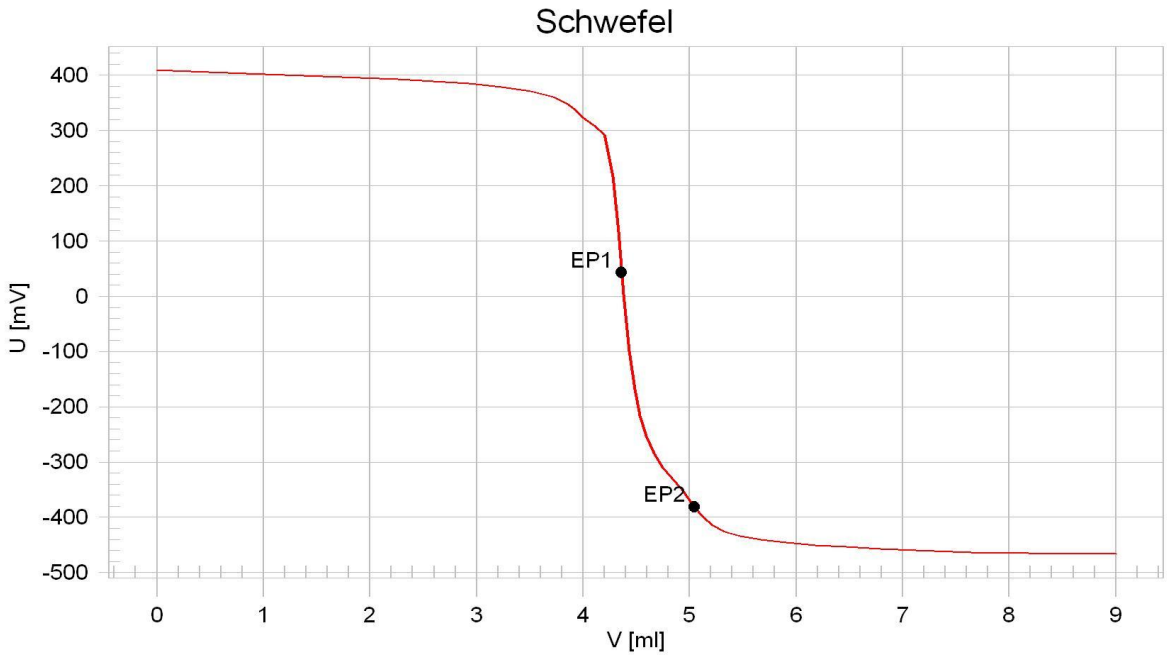


Abbildung 6: Kurvenverlauf der Potentialänderung anhand der Probe N18

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

Prüflabor für Feuerungsanlagen
am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

FO - 203	**H_2S - Gehalt im Produktgas**	**Version 1** **Datum: 18.02.2008**

Seite 14 von 65

Auftrags-Nr.	
Datum der Probenahme	

Bezeichnung	

Probenahme					
Proben Nr.					
PLS-Zeit d. Messung	**[-]**				
Dauer	**[min]**				
Gasuhr: V_{Beginn}	**[m^3]**				
V_{Ende}	**[m^3]**				
T_{Beginn}	**[°C]**				
T_{Ende}	**[°C]**				
Absorptionslösung	**[ml]**				
Probenvolumen	**[ml]**				

Bemerkungen, Notizen

Sachbearbeiter	

Datum / Unterschrift	

Potentiometrische - Titration					
Konz. $AgNO_3$-Lösung	**[mol/l]**				
Probenvol. eingesetzt	**[ml]**				
Verbrauch EP1	**[ml]**				
H_2S-S Konzentration	**[mg/l]**				
H_2S Konzentration	**[mg/Nm³]**				
H_2S-Konzentration	**[ppm]**				

Bemerkungen, Notizen

Abbildung 7: FO-203 H_2S Gehalt

Mit der Menge der verbrauchten Silbernitratlösung am EP1 kann die H_2S Konzentration berechnet werden. Dies wird ebenfalls in das Formular eingetragen.

2.2.3 Methode zur Bestimmung von HCl

Die bestehende Methode zur Messung von Salzsäure beruht auf der DIN EN1911 Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von gasförmigen Chloriden, angegeben als HCl Standardreferenzverfahren. In dieser Richtlinie wird Gas durch Reinstwasser geleitet. HCl liegt im Wasser als Cl- vor und wird im Prüflabor analog zur NH_3-Messung mit dem ICS5000 analysiert. Dieses Kapillarionenchromatographiesystem verfügt am Institut für Verfahrenstechnik über 2 IC-Cubes, wobei einer mit Säulen zur Messung von Kationen bestückt ist und der Zweite zur Bestimmung von Anionen. Dieser zur Bestimmung der Anionen kommt für die Analyse der HCl Proben zum Einsatz. [9]

Der Aufbau des zu verwendenden Waschflaschensets ist analog zur im Kapitel 2.2.1 beschriebenen Ammoniakmessung, mit dem entscheidenden Unterschied, dass die Absorptionslösung Reinstwasser ist.

Das Nachspülen der verwendeten Glasgeräte in den zu verwendenden 500ml Messzylinder erfolgt ebenfalls mit Reinstwasser.

Reinstwasser wird aus dem Labor im 4. Stock des Instituts für Verfahrenstechnik bezogen.

3 Versuchsdurchführung und Apparatur

3.1 Versuchsapparatur

Der Aufbau der verwendeten Versuchsapparatur ist eine Abwandlung des in der DIN EN ISO 6145-4:2004 dargestellten Anlage zur Herstellung von Kalibriergasgemischen dynamisch-volumetrisches Verfahren.

Das Herzstück der Apparatur ist die Mischkammer (siehe Abbildung 8). Diese wurde aus einer 350ml Gasmaus hergestellt, die Modifikationen daran waren 2 Glasverschraubungsanschlüsse (eine GL14 die andere GL18) und einer Kugelschliffpfanne zum direkten Anschluss des Waschflaschensets (Aufbau in Kapitel 2 erklärt). Diese Änderungen wurden in der hauseigenen glastechnischen Werkstätte durchgeführt.

Abbildung 8: Mischkammer

Die Mischkammer wird mit einer Begleitheizungsmanschette der Firma Horst auf 300 bzw. 375°C begleitbeheizt.

Abbildung: 9 Aufbau mit Begleitheizung

Es gab im Aufbau zwei verwendete Ausführungen. Die erste Variante zur Mischung des verwendeten Prüfgases mit 2 gasförmigen Strömen, und die zweite Variante zur Mischung mit einer flüssigen und einer gasförmigen Phase.

Das Glykol/ Wasser Kühlbad ist mit einem Kryostaten auf -1°C temperiert.

Die Volumenbestimmungseinheit im hinteren Teil der Anlage ist mit einer Pumpe zur Luftanalyse der Marke Zambelli ausgeführt. Diese Absaugeinheit beinhaltet eine Membranpumpe, ein Rotameter, eine Gasuhr und einen Temperaturfühler. Die Verbindung zwischen Pumpe und Waschflaschenset erfolgt mit einer Kugelschliffkugel die mit dem Pumpenschlauch verbunden ist.

Die gesamte Verschlauchung besteht aus PTFE- Schläuchen mit 6mm Durchmesser. Alle Schlauchverbindungen sind mit Swagelock- Fittingen hergestellt.

3.1.1 Aufbau 1, Mischung zweier Gase

Diese Variation besteht aus einer Stickstoffflasche, die das Trägergas liefert. An der Sticktoffflasche ist ein Reduzierventil angeschlossen welches mit einem Massflowcontroller (Bronkhorst) verbunden ist. Der Ausgang der Massflowcontrollers wird direkt in die Mischkammer geführt. Dieser Anschluss wird durch durchführen des Teflonschlauches durch eine spezielle Laborverschraubung erreicht.

Die zweite Komponente HCl bzw. H_2S die ebenfalls gasförmig vorliegt ist wieder über ein Druckminderventil mit zusätzlichem Drosselventil angeschlossen. Die Dosierung wird per Hand am Drosselventil eingestellt und am angeschlossenen Rotameter abgelesen.

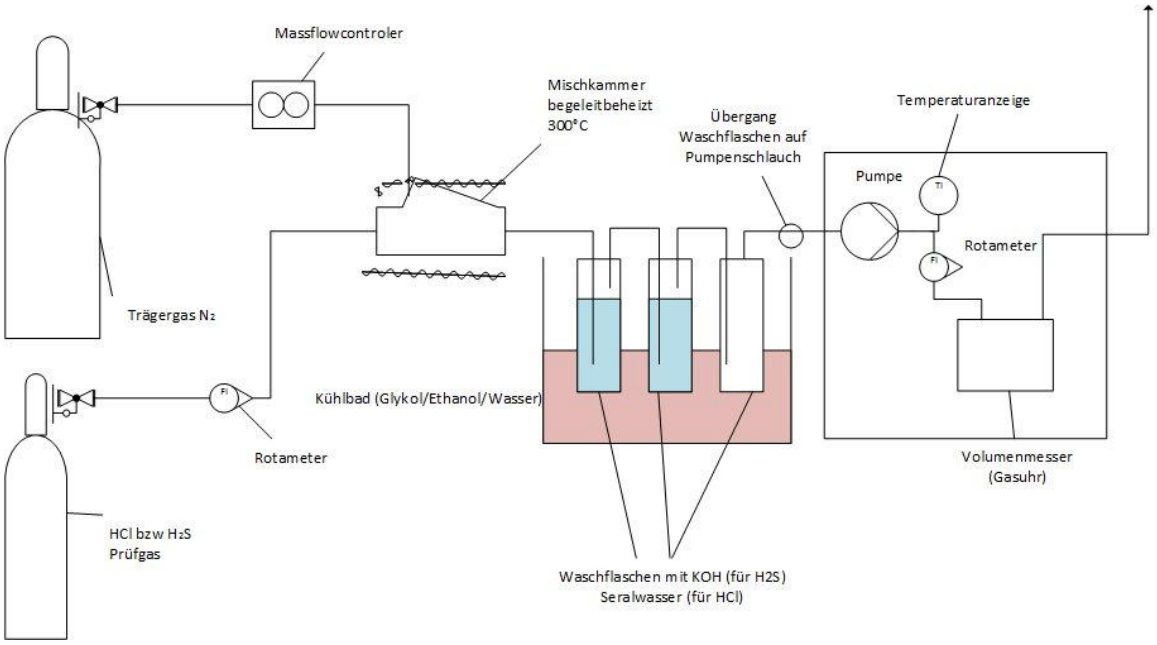


Abbildung 10: Anlagenschema Mischung zweier Gase

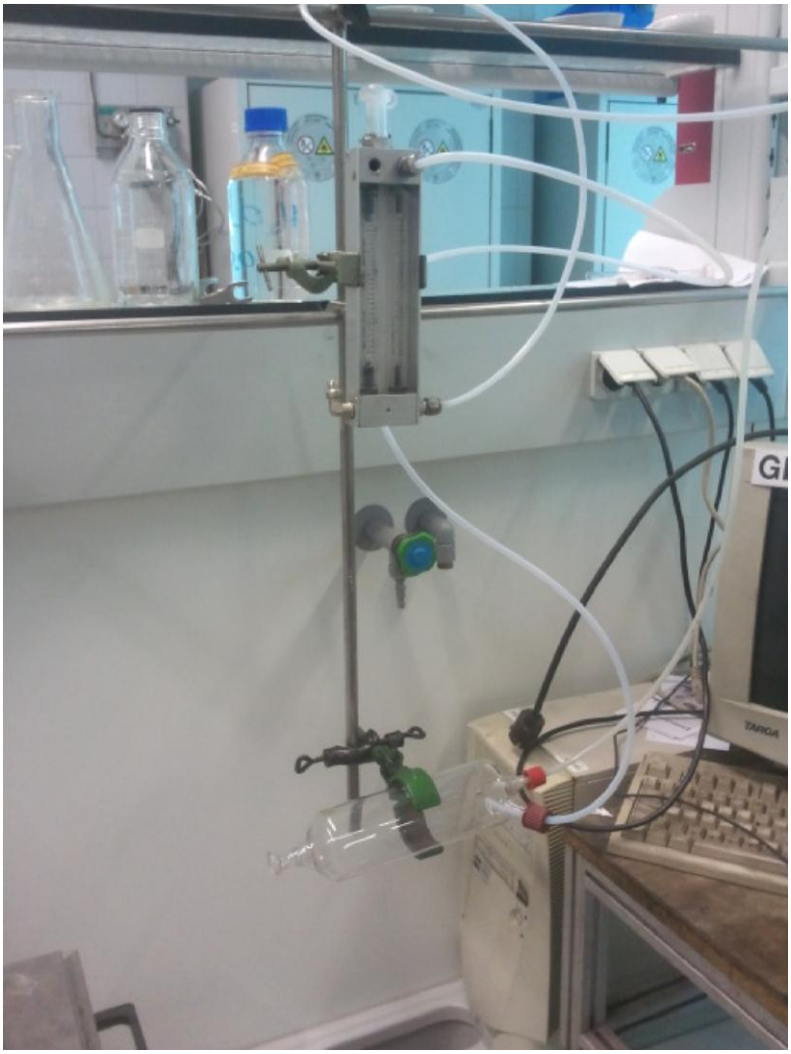


Abbildung 11: Mischkammer mit Verschlauchung

3.1.2 Aufbau 2, Mischung flüssige und gasförmige Phasen

Dieser Aufbau unterscheidet sich von Variante 1 durch das Wegfallen der 2. Gasflasche. Diese wurde durch eine Laborspritzenpumpe ersetzt. In die Spritzenpumpe kann je nach Aufgabe die geeignete Spritzengröße eingespannt werden.

Die Einbringung der flüssigen Phase in die Mischkammer erfolgt mit einer 60mm langen Kanüle durch ein Septum.

Die Zufuhr der flüssigen Komponente wird an der Spritzenpumpe eingestellt. Die gasförmige Komponente wird wie zuvor mit dem Massflowcontroller gesteuert.

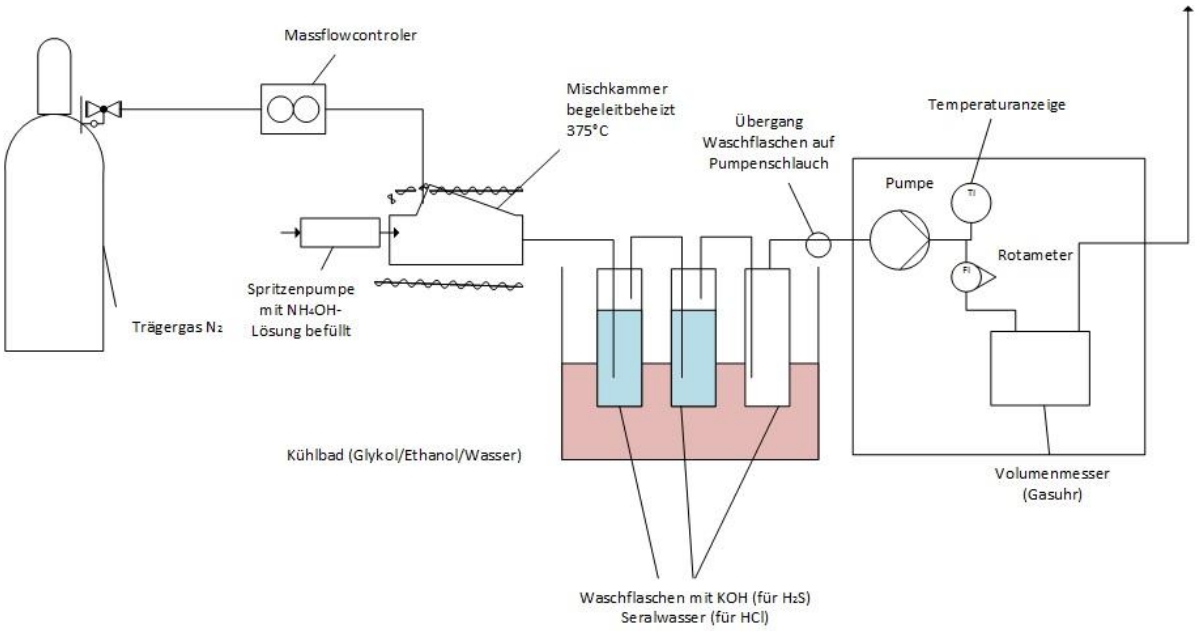


Abbildung 12: Anlagenschema für flüssige Dosierung

Abbildung 13: Aufbau Mischkammer, Begleitheizung, Spritzenpumpe

3.2 Berechnung der Sollwerte

Um für die Auswertung heranziehbare Vergleichswerte zu finden verwendet man 2 Berechnungsmethoden.

Für die Festlegung des Sollwerts beim Mischen zweier Gasphasen wird der Sollwert in ppm berechnet, mit Hilfe einer Formel die in DIN EN ISO 6145-4 zu finden ist:

$$\varphi_A = \frac{q_A}{q_A + q_B}$$

Formel 1 Berechnung Sollwert zweier Gase[12]

φ_A Volumenanteil der Kalibrierkomponente A im Gemisch

q_A Volumenstrom der Kalibrierkomponente A

q_B Volumenstrom der Kalibrierkomponente B

Für die Berechnung des Sollwertes für die flüssige Zugabe musste eine andere Herangehensweise benutzt werden. Hierfür geht man davon aus, dass die in das System eingebrachte Komponente nur durch den dafür vorgesehenen Ausgang wieder verlassen kann. Somit muss die Stoffmenge, die man flüssig in die Mischkammer eingebracht hat, in der Absorptionslösung wieder zu finden sein.

Die bekannten Werte sind

5N NH_4OH Lösung

In diesem Fall entspricht 5N= 5Molar = 5Mol/l

Das verwendete Ion ist NH_4^+ mit einem Molekulargewicht von M=18g/Mol

c=n*M

Somit ist c=5*18= 90g/l= 0,09g/ml

Somit kann man denn Sollwert in der Lösung bestimmen, indem man ein zugeführtes Volumen an Ammoniumlösung und ein Probenvolumen festlegt.

Als Beispiel: es werden 0,5ml Lösung insgesamt hinzugefügt und das Probenvolumen beträgt 400ml

Als erstes rechnet man die Masse an NH_4 aus:

0,5ml*0,09g/ml= 0,045g

Sind in 400ml Probenvolumen

0,045g/400ml= 0,00011250g/ml =112,5mg/l

Dies ist der erwartete Konzentrationsmesswert an der IC.

3.3 Validierungsplan und Versuchsdurchführung

Bevor der praktische Teil der Versuche begann wurde für jedes zu testende Verfahren ein Validierungsplan erstellt.

H_2S Versuche

<u>geplant:</u>

normaler Durchfluss erhöhter Durchfluss

feststellen des Flascheninhalts 3x Reines Prüfgasgas
H_2S Gehalt Prüfgas (lt. Etikett)
202

Volumenströme [l/min]

H_2S	N_2	Sollwert
1	2,7	55
0,7	3,3	35
1,5	1,7	95
0,4	4,1	18
7,5	4	132
0,5	14,5	7

Tabelle 1: Plan H_2S Versuche

Da beim 3-maligen Testen des Prüfgases immer ein niedrigerer Wert gemessen wurde als auf dem Etikett, und das Ablaufdatum der Prüfgasflasche bereits überschritten ist, wurde nach den Versuchsreihen mit den gemessenen Einstellungen die Sollwertberechnung erneut durchgeführt und gab folgende Ergebnisse

neu berechneter H_2S Gehalt
185,4

Volumenströme [l/min]

H_2S	N_2	Sollwert
1	2,6	51,5
1	2,9	47,5
1	2,9	47,7
7,5	4,0	120,9
1,5	1,7	86,9
0,7	3,3	32,4
0,4	4,1	16,5
1	2,7	50,1
1	2,9	47,5
0,6	14,5	7,4

Tabelle 2: H_2S durchgeführt

Hierbei ist zu erwähnen, dass die Abweichung der ersten 3 Versuche daher kommt, dass der Umgang mit der Steuerung ein gewisses Maß an Übung verlang. Da aber mit den notierten Durchflusswerten die errechneten neuen Sollwerte gut korrelierten wurden die Versuche mit ausgewertet.

Die Durchführung der H_2S Versuche war sehr zeitaufwändig, da für das Titrieren einer Probe mehr als eine Stunde Zeitaufwand gerechnet werden muss.

HCl Versuche

<u>geplant</u>

normaler Durchfluss erhöhter Durchfluss Störfaktor Toluol

Feststellen des Flascheninhalts 3x Reines Prüfgas
HCl Gehalt Prüfgas (lt Etikett)
105

Volumenströme [l/min]

HCl	N_2	Sollwert
0,5	3	15
3	7	32
2	12	15
1	14	7
0,3	14,7	2

Tabelle 3: HCl Plan

Gleich bei den ersten Serien mit reinem Prüfgas und der ersten Verdünnung wurden sehr große Schwankungen in den Ergebnissen gefunden

Probe Nr.		N23	N24	N25	N27	N28	N29
Bezeichnung		HCL	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl
Probenahme							
Zeitpunkt der Messung:		12:20	12:32	12:45	11:52	12:01	12:10
Beginn GZ:	[m³]	59,5848	59,6182	59,6455	59,6788	59,6986	59,7200
Ende GZ:	[m³]	59,6182	59,6455	59,6788	59,6986	59,7200	59,7406
Gasmenge abgesaugt	[Bm³]	0,0334	0,0273	0,0333	0,0198	0,0214	0,0206
Temperatur nach Gasuhr Beginn:	[°C]	28,1	28,2	28,2	26,4	26,5	26,5
Temperatur nach Gasuhr Ende:	[°C]	28,5	28,1	28,1	26,5	26,5	26,6
Temperatur nach Gasuhr Mittel:	[°C]	**28,3**	**28,2**	**28,2**	**26,5**	**26,5**	**26,6**
Normgasmenge abgesaugt	[Nm³]	**0,0303**	**0,0247**	**0,0302**	**0,0181**	**0,0195**	**0,0188**
Menge Waschflüssigkeit:	[ml]	200	200	200	200	200	200
Probenvolumen	[ml]	335	315	330	315	325	325
IC Analyse							
Messwert IC	[mg/l]	0,57	0,61	0,64	0,40	0,81	1,08
Verdünnung	1:X	20,0	20,0	20,0	1,0	1,0	1,0
Clkonzentration	[mg/l]	**11,4**	**12,1**	**12,8**	**0,4**	**0,8**	**1,1**
HCl-Konzentration	[mg/Nm³]	**130**	**158**	**143**	**7**	**14**	**19**
HCl-Konzentration	[ppm]	**80**	**97**	**88**	**4,4**	**8,5**	**12**

Tabelle 4: Formular mit Messergebnissen (grüne Zeile)

Da nicht sicher war, ob diese großen Schwankungen aufgrund der Verdünnung zu Stande kam (die man bei diesen Proben erstellen muss um in den kalibrierten Messbereich des Ionenchromatographen zu kommen), oder wegen eines Problems am Gasgenerationssystems, wurden Proben mit sehr kurzer Messdauer (5min statt 12min) generiert, um diese unverdünnt auf den IC aufgeben zu können.

Da auch bei diesen Proben große Schwankungen im Ergebnis auftraten war es absehbar dass eine Eigenschaft der Versuchsapparatur das Problem verursachte. Da die vorangegangenen H_2S-Versuche diese großen Schwankungen innerhalb einzelner Versuchswiederholungen (bei gleichen Einstellungen) nicht hatten, war ein grundlegender Konstruktionsfehler auszuschließen.

In der Norm DIN EN ISO 6145-4 ist ein Hinweis zu finden, dass manche Spezien eine „Vorspülzeit“ für eine korrekte Mischung benötigen. Deshalb wurde bei den nächsten Versuchen eine „Vorlaufdauer“ von 10 min bei gleichen Einstellungen versucht.[12] Mit Erfolg, die Messergebnisse erreichten allmählich den angestrebten Wert.

Des Weiteren wurden einige Versuche getätigt den Flascheninhalt genauer zu bestimmen und eine 1:1 Verdünnung erstellt.

NH_3- Versuche

Da der Aufbau der NH_3-Versuche sich von denen der HCl/ H_2S unterscheidet, war die erste Hauptaufgabe zu prüfen ob der realisierte Aufbau für diese Art von Versuchen geeignet ist.

Bei positivem Befund war es geplant anhand variierter Dosierungen eine Kalibration aufzustellen und damit die Qualität des Verfahrens zu beurteilen.

Die geplanten Zudosierungen waren 25µl/min, 50µl/min, 75µl/min, 100µl/min, 125µl/min.

Da es beim ersten Versuch einen feuchten Niederschlag auf dem Glas der Verschraubung gab wurde die Begleitheizung von ursprünglich 300°C auf 375°C erhöht. Dies soll sicherstellen, dass der gesamte flüssig zugegebene Standard verdampft. Die Temperatur wurde deshalb mit 375°C bemessen, denn es wäre mit der Heizungsmanschette natürlich ein leichtes noch höher zu heizen, damit die Kunststoffverschraubungen und das verwendete Septum keinen Schaden davon tragen.

In Anbetracht der bis dahin ermittelten Ergebnisse wurde die Versuchsserie um 2 Dosierungsstufen im höheren Bereich, 0,5ml/min und 1ml/min erweitert, sowie eine Verdünnung des Standards 1:1 (das entspricht bei eingestellter Dosierung von 25µl/min einer tatsächlich zugeführten Menge an Standard von 12,5µl/min).

4 Ergebnisse / Auswertung

4.1 H_2S Auswertung und Ergebnisse

Ein Verlauf aller bearbeiteten Proben wird in der Abbildung darunter dargestellt. Man erkennt, dass mit einer Ausnahme alle Messwerte ein bisschen nach unten vom Sollwert abweichen.

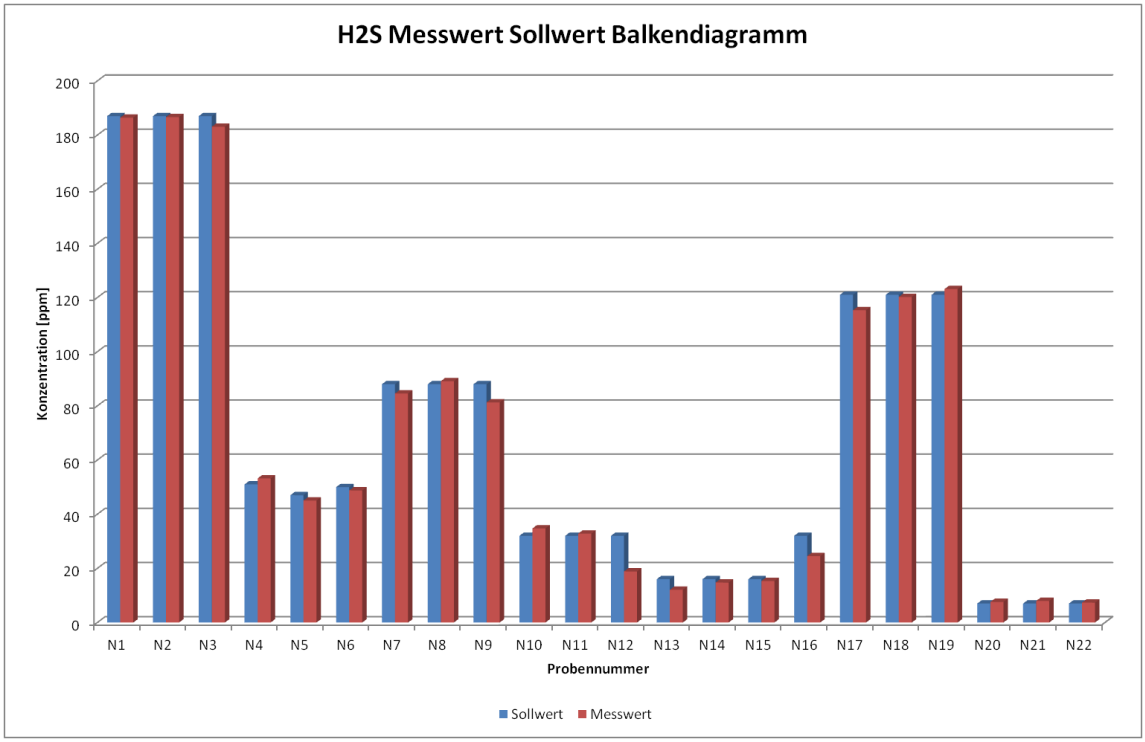


Abbildung 14: Sollwert Messwert Gesamtverlauf H_2S

Um das Verfahren beurteilen zu können müssen einige statistische Tests durchgeführt werden.

Die Gesamtheit der folgenden Formeln findet sich im Buch „Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie“

Das ermitteln der Empfindlichkeit ist dabei der erste Schritt. Hierfür werden Sollwert und Messwert als Achsen in einem Diagramm genutzt und die dafür erhaltenen Werte eingezeichnet. Die anschließende Regressionsanalyse liefert die Kalibrierfunktion.

$$y=kx+d$$

Formel 2: Geradengleichung

y… Messwert

k…Steigung

x… Sollwert

d…Ordinatenabschlitt

Bei einer linearen Kalibrierfunktion, die in diesem Fall in Form der Geradengleichung auftritt, entspricht die Steigung der Kalibrierfunktion der Empfindlichkeit.

Der Wert der Verfahrensstandardabweichung s_{xo} ist ein absolutes Präzisionsmaß für die Kalibrierung, und der Verfahrensvariationskoeffizient V_{xo} ist ein relatives Präzisionsmaß.

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{N-2}}$$

Formel 3: Reststandardabweichung [2]

mit $\hat{y}_i = a + bx_i$

Formel 4: mit Kalibrierfkt. errechneter Messwert[2]

s_y..Reststandardabweichung

y_i..Messwert der i-ten Standardprobe

$\hat{y}_i$…über Kalibrierfunktion errechneter Messwert

N...Anzahl der Kalibrierstufen/Unterkonzentrationen/Messserien

a.. Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden

b.. Steigung der Kalibriergeraden

x_i Konzentration der i-ten Standardprobe

$$s_{xo} = \frac{s_y}{b}$$

Formel 5: Verfahrensstandardabweichung[2]

$$V_{xo} = \frac{s_{xo}}{\bar{x}} * 100(\%)$$

Formel 6: Verfahrensvariationskoeffizient[2]

$\bar{x}$ Mittelwert der Standardkonzentrationen

Es wird mit den ermittelten Werten auch ein Residuentest durchgeführt, um zu prüfen, ob der Ansatz einer Normalverteilung richtig gewählt wurde. Dafür werden die Residuen d wie folgt errechnet:

$d_i = y_i - \hat{y}_i$ für i=1,…n

Formel 7: Residuenberechnung[2]

Diese werden anschließend in ein Diagramm eingetragen auf welchem die x-Werte die Konzentrationen sind und für die y-Werte die Residuen herangezogen werden. Ist in diesem Diagramm kein eindeutiger Trend zu erkennen ist die Annahme der Normalverteilung richtig.

Außerdem wird gleich anschließend ein F- Test durchgeführt für alle ausreißerverdächtigen Werte.

Hierfür muss mit den ausreißerbereinigten Kalibrationsdaten eine neue Kalibrationsfunktion erstellt werden, und damit die neue Reststandardabweichung berechnet werden.

$$PW = \frac{(N_{A1} - 2) * s_{y_{A1}}^2 - (N_{A2} - 2) * s_{y_{A2}}^2}{s_{y_{A2}}^2}$$

Formel 8: Prüfwert Ausreißereliminierung[2]

N_{A1}.. Anzahl der Konzentrationsstufen vor Ausreißereliminierung

N_{A2}.. Anzahl der Konzentrationsstufen nach Ausreißereliminierung

$s_{y_{A1}}$..Reststandardabweichung vor Ausreißerelimination

$s_{y_{A2}}$.. Reststandardabweichung nach Ausreißerelimination

Dieser Wert wird dann mit dem Tabellenwert F (f_1=1, f_2=N_{A2}-2, P=99%) (Tabelle im Anhang) verglichen. Bei PW<F liegt mit 1% Irrtumswahrscheinlichkeit kein Ausreißer vor und der eliminierte Wert wird dem Datenkollektiv wieder zugeführt.

Zur Absicherung des unteren Arbeitsbereiches wird ein Prüfwert berechnet und mit der geringsten Konzentration verglichen.

x_p= 2+VB_x(y=y_p); mit t(f=N-2, P=95%, einseitig) (Tabelle im Anhang)

$$x_p = \frac{y_p - a}{b}$$

Formel 9: Prüfwert[2]

Mit $y_p = a + s_y * t * \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{\overline{x}^2}{\sum(x_i - \overline{x})^2}}$

Formel 10: Hilfswert zur Berechnung von xp[2]

Ist $x_p < x_1$, so ist der untere Arbeitsbereich statistisch gesichert, ist $x_p > x_1$ dann unterscheidet sich x_1 nicht signifikant von Null und der Arbeitsbereich ist somit erst ab Konzentrationen $> x_p$ abgesichert.

Für die Analyse der Mindestpräzision $VB_{rel,zulässig}$ ist die relative Analysenpräzision am unteren Arbeitsbereichsende zu überprüfen:

$$VB(x_1) = s_{xo} * t * \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{\overline{x}^2}{\sum(x_i - \overline{x})^2}}$$

Formel 11: Vertrauensbereich an der unteren Grenze des Arbeitsbereichs[2]

$$VB_{rel\,(x_1)} = \frac{VB(x_1)}{x_1} * 100(\%)$$

Formel 12: relative Analysenpräzision am unteren Ende des Arbeitsbereichs[2]

Zur Berechnung der Nachweisgrenze wird folgender Vorgang benötigt:

$$y_c = a + \Delta a$$

Formel 13: Kritischer Wert der Messgröße[2]

$$\Delta a = s_y * t_{f,\alpha} \sqrt{\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_c} + \frac{\overline{x}^2}{Q_{XX}}}$$

Formel 14: Prognosebereich des Achsenabschnitts[2]

y_c.. kritischer Wert der Messgröße

Δa.. Prognosebereich des Achensabschnitts

N_A..Anzahl der Mehrfachanalysen

N_c..Anzahl der Kalibirier-Konzentrationsstufen

Q_{XX}..Quadratsumme

$$x_{NG} = \frac{y_c - a}{b}$$

Formel 15: Nachweisgrenze[2]

Die Erfassungsgrenze wird mit Hilfe der Nachweisgrenze berechnet:

$$x_{EG} = x_{NG} + s_{xo} * t_{f,\beta}\sqrt{\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_c} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{XX}}}$$

Formel 16: Erfassungsgrenze[2]

oder bei gleichen Signifikanzniveaus α=β

$$x_{EG} = 2 * x_{NG}$$

Formel 17: Erfassungsgrenze bei gleichen Signifikanzniveaus[2]

Die Bestimmungsgrenze beginnt mit einer guten Näherung

$$x_{BG} = k * x_{NG}$$

Formel 18: Bestimmungsgrenze[2]

k… Faktor zur Berechnung der Bestimmungsgrenze (Tabelle im Anhang)

Die zugehörige Ergebnisunsicherheit an der Bestimmungsgrenze ist

$$\Delta x_{BG} = s_{xo} * t_{f,\alpha}\sqrt{\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_c} + \frac{x_{BG} - \bar{x}^2}{Q_{XX}}}$$ f=N_c-2 Freiheitsgrade

Formel 19: Ergebnisunsicherheit an der Bestimmungsgrenze[2]

In einer schnellen Näherung kann man diese drei Werte schätzen für α=1%

$$x_{Ng} = 3{,}6 * s_{xo}$$

Formel 20: Schnellschätzung Nachweisgrenze[2]

$$x_{EG} = 7{,}2 * s_{xo}$$

Formel 21: Schnellschätzung Erfassungsgrenze[2]

$$x_{BG} = 3{,}6 * k * s_{xo}$$

Formel 22: Schnellschätzung Bestimmungsgrenze[2]

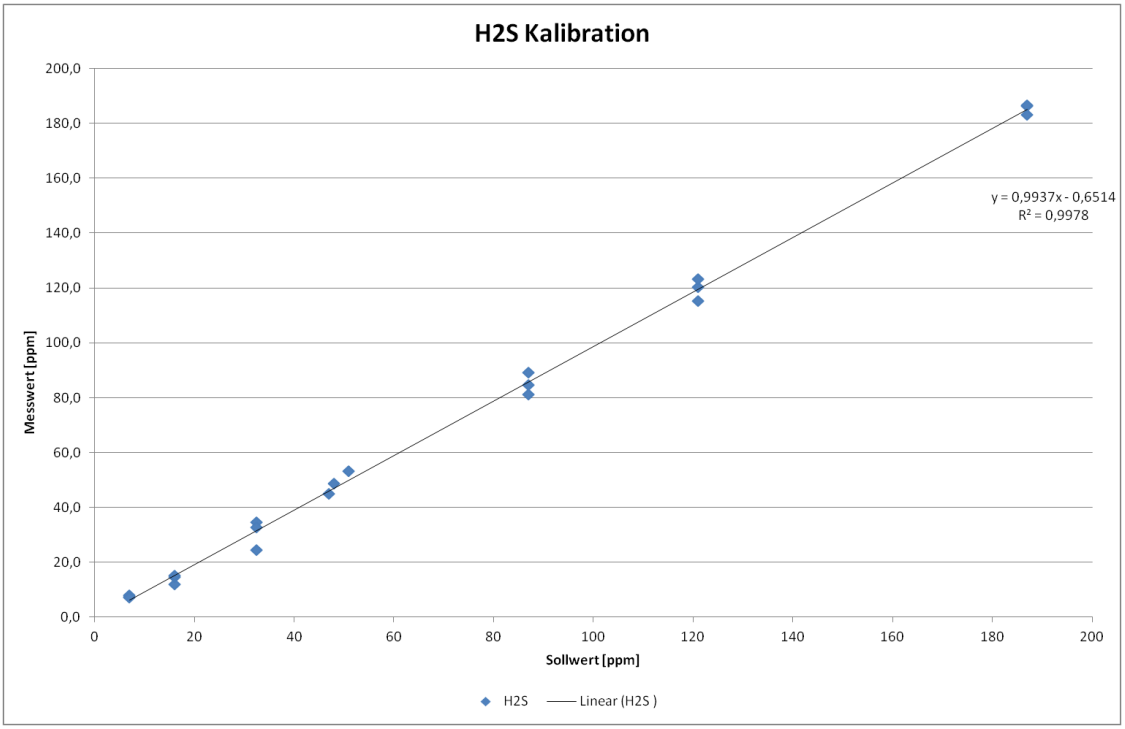


Abbildung 15: Kalibrierfunkton H_2S

Die gesamte statistische Auswertung wurde mit den oben genannten Formeln durchgeführt. Nachfolgend sind die statistische Auswertung und 2 Beispiele für Ausreißertests angeführt.

Statistische Auswertung

Kalibrationsgerade= 0,9937x-0,6514 x-= 71,30

Sollwert (x)	Messwert (y)	^y lineare reg	(y-^y)	(y-^y)^2	(x-x-)	(x-x-)^2
7,00	7,60	6,30	1,30	1,69	-64,30	4133,88
7,00	7,96	6,30	1,65	2,73	-64,30	4133,88
7,00	7,34	6,30	1,03	1,07	-64,30	4133,88
16,00	12,08	15,25	-3,17	10,06	-55,30	3057,56
16,00	14,75	15,25	-0,50	0,25	-55,30	3057,56
16,00	15,33	15,25	0,08	0,01	-55,30	3057,56
32,40	34,73	31,54	3,18	10,14	-38,90	1512,84
32,40	32,84	31,54	1,30	1,68	-38,90	1512,84
32,40	24,52	31,54	-7,02	49,28	-38,90	1512,84
47,00	45,03	46,05	-1,02	1,04	-24,30	590,26
48,00	48,78	47,05	1,74	3,01	-23,30	542,67
51,00	53,22	50,03	3,19	10,20	-20,30	411,90
87,00	84,57	85,80	-1,23	1,51	15,70	246,64
87,00	89,13	85,80	3,33	11,07	15,70	246,64
87,00	81,31	85,80	-4,49	20,19	15,70	246,64
121,00	115,32	119,59	-4,27	18,24	49,70	2470,56
121,00	120,22	119,59	0,64	0,40	49,70	2470,56
121,00	123,14	119,59	3,55	12,63	49,70	2470,56

187,00	186,45	185,17	1,27	1,63	115,70	13387,59
187,00	186,65	185,17	1,48	2,20	115,70	13387,59
187,00	183,09	185,17	-2,08	4,32	115,70	13387,59
			Summe(y-^y)^2	163,34		

	sy^2	8,60	
Reststandardabweichung	sy	2,93	
Verfahrensstandardabweichung	sxo	2,95	
rel .Verfahrenstandaw.	Vxo	4,14	%

Ausreißertest

Messwert(y) =12,8

Sollwert (x)	Messwert (y)	^y lineare reg	(y-^y)	(y-^y)^2	(x-x-)	(x-x-)^2
7,00	7,60	6,30	1,30	1,69	-64,30	4133,88
7,00	7,96	6,30	1,65	2,73	-64,30	4133,88
7,00	7,34	6,30	1,03	1,07	-64,30	4133,88
16,00	14,75	15,25	-0,50	0,25	-55,30	3057,56
16,00	15,33	15,25	0,08	0,01	-55,30	3057,56
32,40	34,73	31,54	3,18	10,14	-38,90	1512,84
32,40	32,84	31,54	1,30	1,68	-38,90	1512,84
32,40	24,52	31,54	-7,02	49,28	-38,90	1512,84
47,00	45,03	46,05	-1,02	1,04	-24,30	590,26
48,00	48,78	47,05	1,74	3,01	-23,30	542,67
51,00	53,22	50,03	3,19	10,20	-20,30	411,90
87,00	84,57	85,80	-1,23	1,51	15,70	246,64
87,00	89,13	85,80	3,33	11,07	15,70	246,64
87,00	81,31	85,80	-4,49	20,19	15,70	246,64
121,00	115,32	119,59	-4,27	18,24	49,70	2470,56
121,00	120,22	119,59	0,64	0,40	49,70	2470,56
121,00	123,14	119,59	3,55	12,63	49,70	2470,56
187,00	186,45	185,17	1,27	1,63	115,70	13387,59
187,00	186,65	185,17	1,48	2,20	115,70	13387,59
187,00	183,09	185,17	-2,08	4,32	115,70	13387,59
			Summe(y-^y)^2	153,28		

	sy^2	8,07	
Reststandardabweichung	sy	2,84	
Verfahrensstandardabweichung	sxo	2,86	
rel Verfahrenstandaw	Vxo	4,01	%

PW= 2,2472618 F=8,29 PW<F kein Ausreißer

Ausreißertest

Messwert (y) =24,52 73,24

Sollwert (x)	Messwert (y)	^y lineare reg	(y-^y)	(y-^y)^2	(x-x-)	(x-x-)^2
7,00	7,60	6,91	0,69	0,48	-64,30	4133,88
7,00	7,96	6,91	1,05	1,09	-64,30	4133,88
7,00	7,34	6,91	0,43	0,18	-64,30	4133,88

16,00	12,08	15,82	-3,74	14,01	-55,30	3057,56
16,00	14,75	15,82	-1,07	1,15	-55,30	3057,56
16,00	15,33	15,82	-0,49	0,24	-55,30	3057,56
32,40	34,73	32,05	2,68	7,17	-38,90	1512,84
32,40	32,84	32,05	0,79	0,62	-38,90	1512,84
47,00	45,03	46,50	-1,47	2,16	-24,30	590,26
48,00	48,78	47,49	1,29	1,66	-23,30	542,67
51,00	53,22	50,46	2,76	7,62	-20,30	411,90
87,00	84,57	86,09	-1,52	2,31	15,70	246,64
87,00	89,13	86,09	3,03	9,20	15,70	246,64
87,00	81,31	86,09	-4,79	22,92	15,70	246,64
121,00	115,32	119,75	-4,43	19,65	49,70	2470,56
121,00	120,22	119,75	0,47	0,23	49,70	2470,56
121,00	123,14	119,75	3,39	11,51	49,70	2470,56
187,00	186,45	185,07	1,37	1,88	115,70	13387,59
187,00	186,65	185,07	1,58	2,50	115,70	13387,59
187,00	183,09	185,07	-1,98	3,93	115,70	13387,59
			Summe(y-^y)^2	110,51		

	sy^2	5,82	
Reststandardabweiung	sy	2,41	
Verfahrensstandardabweichung	sxo	2,43	
rel Verfahrenstandaw	Vxo	3,40	%

PW= 10,0843271 F=8,29 PW>F Ausreißer

Tabelle 5: statistische Auswertung H_2S mit F-Test Beispielen

Anschließend wurde der Residuenverlauf graphisch dargestellt

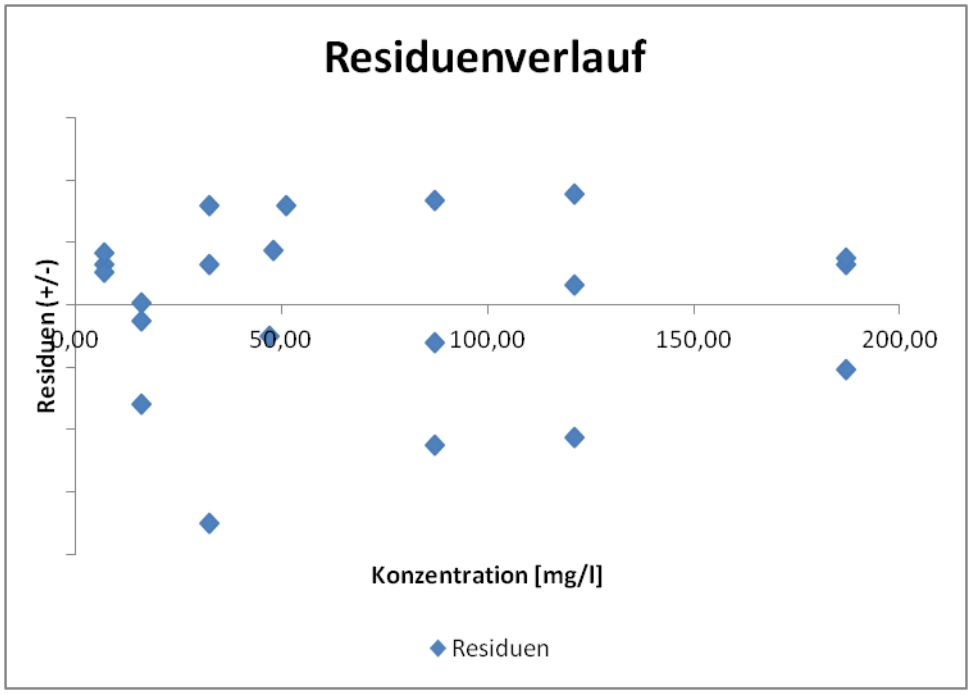


Abbildung 16: Residuenverlauf H_2S

Nach der Ausreißerelimination wurde folgende Kalibrierfunktion ermittelt:

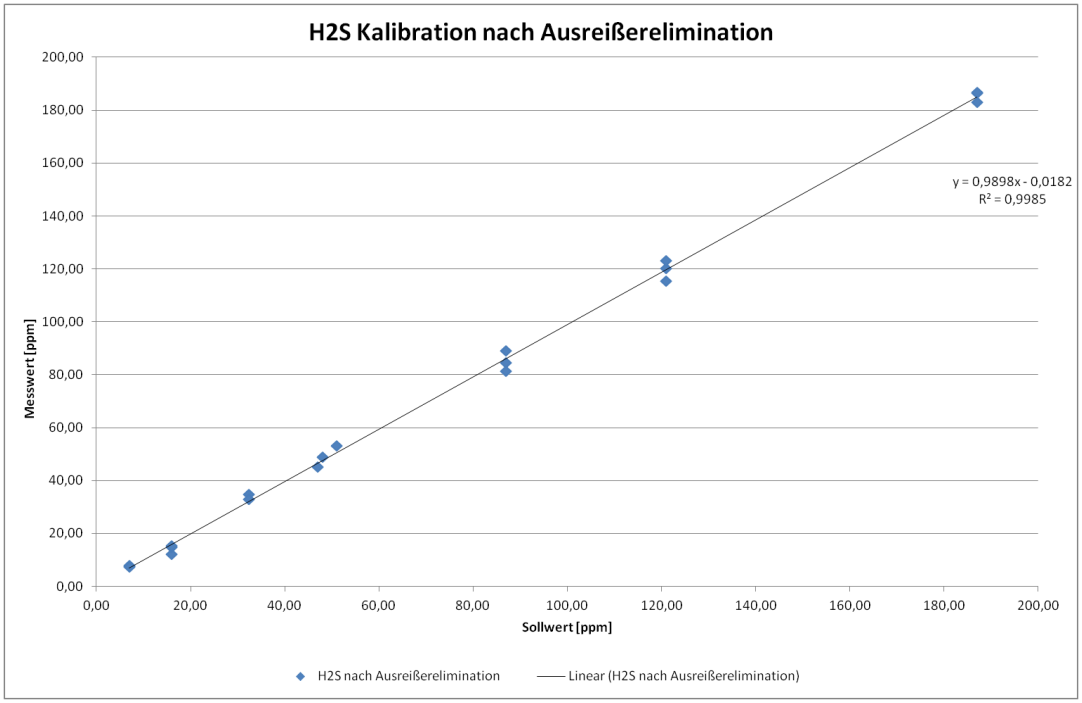


Abbildung 17: Kalibrierfunktion nach Ausreißerelimination

Damit wurde die Berechnung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze durchgeführt

Erfassungsgrenze

t= 1,734 x- 73,24
y=0,9898x-0,0182

yp= 1,46

xp= 2,98

xp<x1 unteres Ende Statistisch abgesichert

relative analytische Unpräzision

VB(x1)= 1,47
VBrel(x1)= 21,02 %

Nachweisgrenze

Na= 3 Nc= 20 Qxx 74383,57

da= 2,82
yc=a+da= 2,80

Xng=yc-a/b 2,82

Bestimmungsgrenze

angenommene relative Ergebnisunsicherheit 25% darauf k-Faktor

k=	4	
Schätzwert für xbg aus xng*k xbg=		11,28956393
Prognoseintervall dxbg		2,602734873

Erfassungasgrenze

xeg= 5,64478197

Schnellschätzung

xng=	5,58203661
xbg=	22,3281464
xeg=	11,1640732

Tabelle 6: Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenzenberechnung

Man erkennt, dass die Schnellschätzung deutlich von den errechneten genauen Werten abweicht.

Die Messunsicherheit des Verfahrens liegt anhand der errechneten Werte für die relative analytische Unpräzision bei 21%.

Zum Abschluss der H_2S- Versuche wurde ein „Extrempunkt“ getestet. Dieser war mit niedriger Konzentration und sehr hohem Durchfluss charakterisiert.

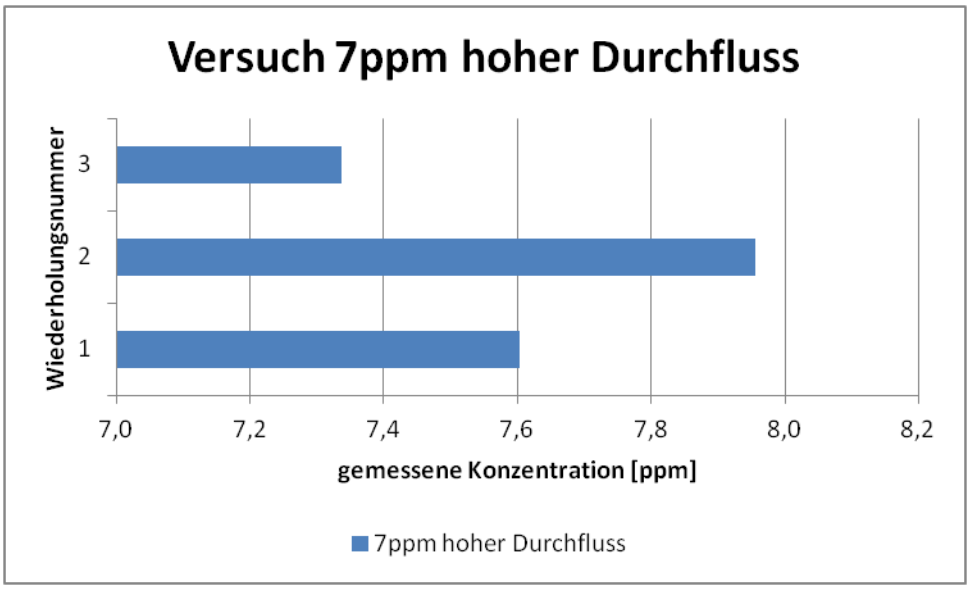


Abbildung 18: Extrempunkt H_2S

Die höchste relative Abweichung ist bei 12% vom Sollwert, laut F-Test ist es allerdings kein Ausreißer. Somit bleibt zu schlussfolgern, dass die Methode auch in diesem Bereich technisch funktioniert, allerdings für eine quantitative Auswertung bereits unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt.

Für weitere Studien wäre es sehr interessant an der Verbesserung des Gesamtsystems für die Analyse zu arbeiten. Es sollte neues Prüfgas angeschafft werden. Weiters wären Massflowcontroller die für diese Gase geeignet sind eine gute Anschaffung, da damit das Hantieren mit den Rotametern (die eine gewisse Unsicherheit bergen) wegfallen könnte. Ein interessanter Versuch wäre es eine Kühlfalle in beiden Zuleitungen zu installieren um jegliche noch vorhandene Feuchtigkeit aus dem System zu eliminieren.

Für die Testung der Robustheit der Methode wären Tests mit Kohlendioxid statt Stickstoff sehr interessant, und einfach durchzuführen, da die Annahme herrscht, dass bei Kohlendioxid ein größeres Aufschäumen der Absorptionsflüssigkeit auftritt. Ein Modifizieren der Gasmischkammer könnte genutzt werden um z.B. einen Staubgenerator hinzuzufügen.

Tests ohne ausreichende Kühlung wären eine Möglichkeit, um ebenfalls den Aspekt der Robustheit näher zu untersuchen. Leider war dafür meine Zeit nicht ausreichend.

4.2 HCl Auswertung und Ergebnisse

Wie bereits in Kapitel 3.3 erwähnt, war der Erfolg der H_2S Versuche nicht auf die HCl Versuche umzulegen.

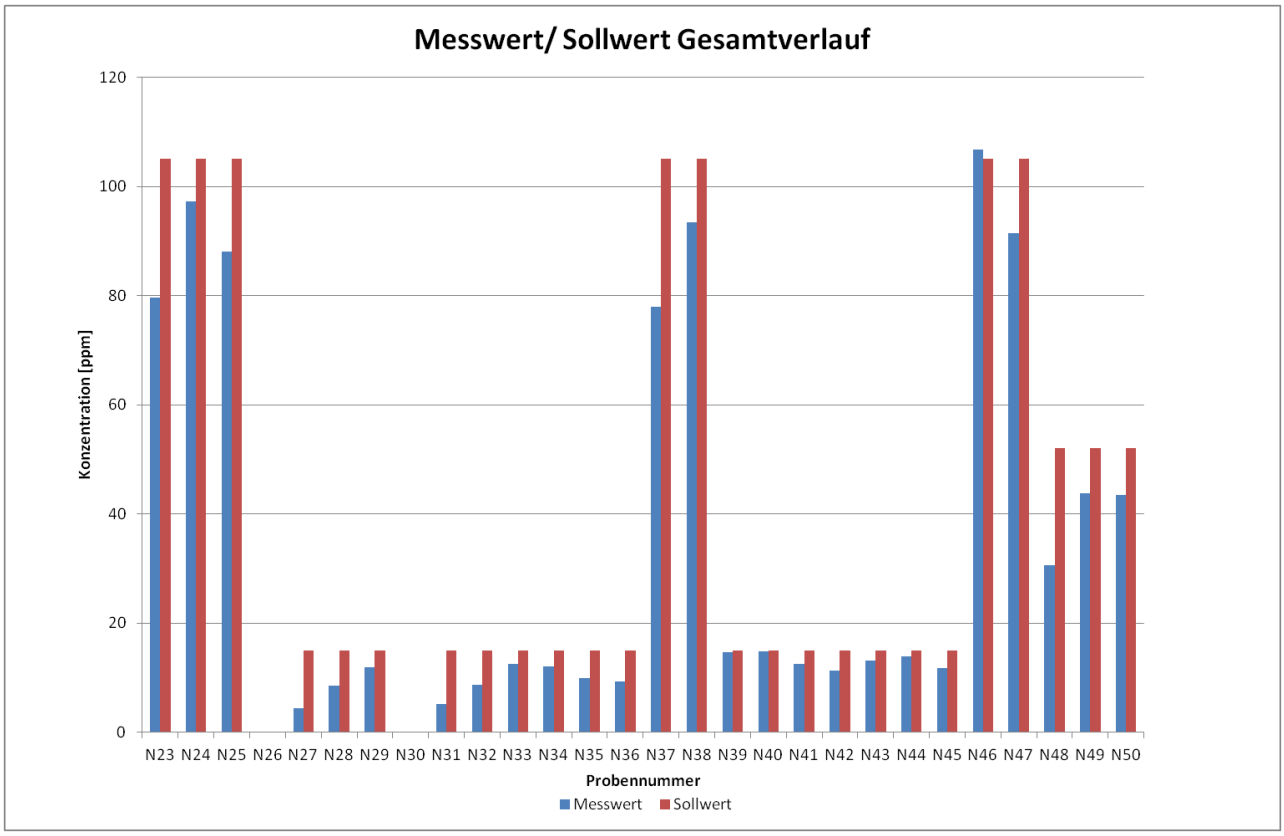


Abbildung 19: Gesamtverlauf Sollwert Messwert HCl

Die Versuche N27, N28, N29, N31 und N32 wurden mit 0,5l/min HCl und 3l/min N_2 ohne Vorlaufzeit durchgeführt, sie stellen im nachfolgenden Diagramm (Abbildung 20) die Probennummern 1-5 dar. Danach wurden die Proben genommen, bei denen, bevor die erste Probe angehängt wurde, 10 min lang mit denselben Einstellungen die Mischkammer vorgespült wurde. Es scheint, dass HCl diese Vorlaufzeit benötigt.

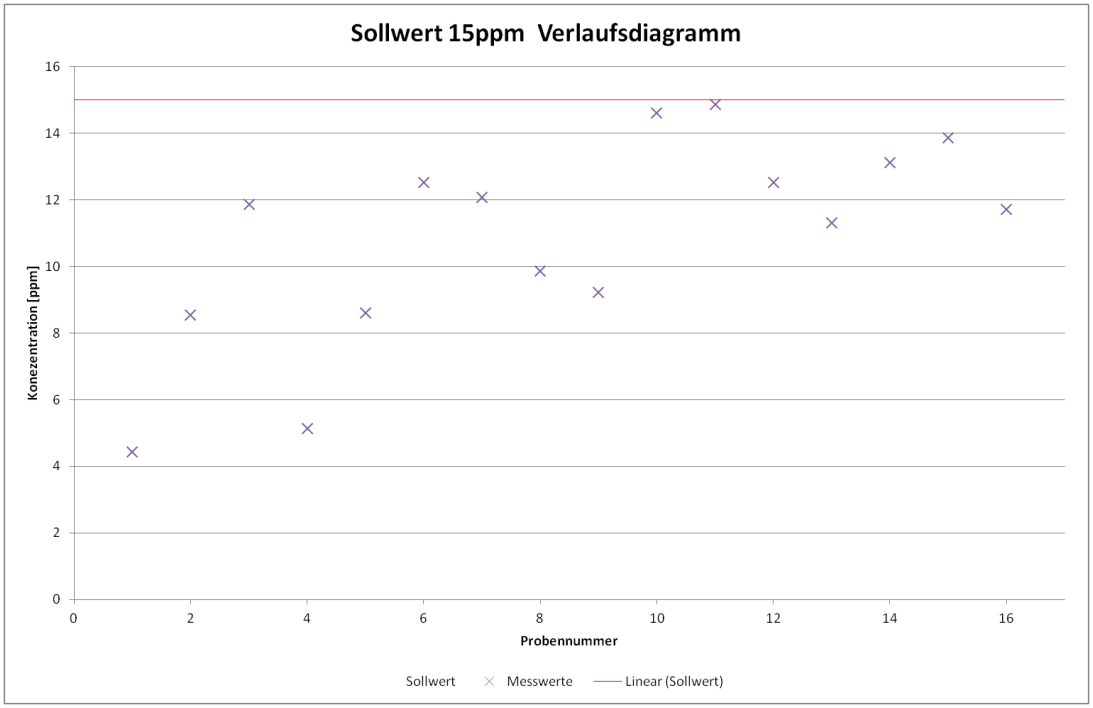


Abbildung 20: Sollwert 15ppm HCl Verlauf

Die Werte acht und neun wurden mit einer neuen Einstellung 1l/min HCl und 6l/min N_2 durchgeführt, genau wie zwölf und dreizehn. Wobei aber bei den Werten zwölf und dreizehn die Gasführung dahingehend verändert wurde, dass die beiden Anschlüsse an der Mischkammer vertauscht wurden.

Die Werte 14-16 wurden als Extrempunkt für den Durchfluss veranlagt, die Durchflussdaten waren dabei 2l/min HCl und 12l/min N_2.

Die Versuche für HCl scheinen bei höherem Durchfluss besser zu funktionieren. Die Werte 10-16 schwanken um einen Mittelwert von 13ppm.

Betrachtet man die Gesamtheit aller mit reinem Prüfgas (105ppm) durchgeführten Versuche so schwanken diese um einen Mittelwert von 90ppm.

Berechnet man die Sollwerte für die letzten Einstellungen so erhält man

HCl Gehalt Prüfgas (Annahme)
90 ppm

Volumenströme [l/min]	HCl	N_2	Sollwert
	2	12	12,9
	1	6	12,9

Tabelle 7: Berechnung HCl mit Annahme

Somit scheint es auch hier, dass sich das Prüfgas bereits verändert hat. Da auch bei dieser Flasche das angegebene Ablaufdatum überschritten ist, ist dies auch möglich.

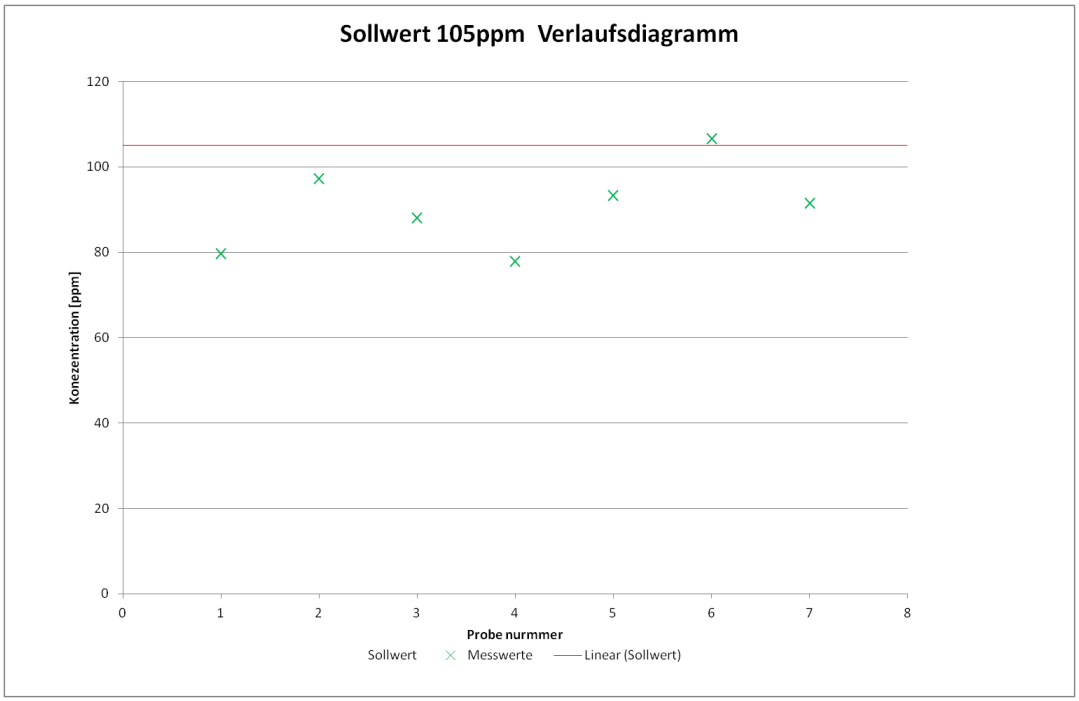


Abbildung 21: Sollwert 105ppm HCl

Die Validierung des HCl-Messverfahrens muss noch gänzlich erledigt werden. Die möglichen Anlagenmodifizierungen dabei wären eine größere Mischkammer, oder die Veränderung der Form der Mischkammer. Da diese in der Norm nicht genau beschrieben ist, gibt es auch hier viel Auslegungsspielraum.

4.3 NH_3

Der zeitliche Verlauf aller mit NH_3 durchgeführten Versuche im Überblick. Man erkennt, dass die Abweichungen zwischen Sollwert und Messwert immer negativ sind. Dies kann allerdings auch auf den aktuellen Stand der IC Kalibration auf Ammonium zurückgeführt werden.

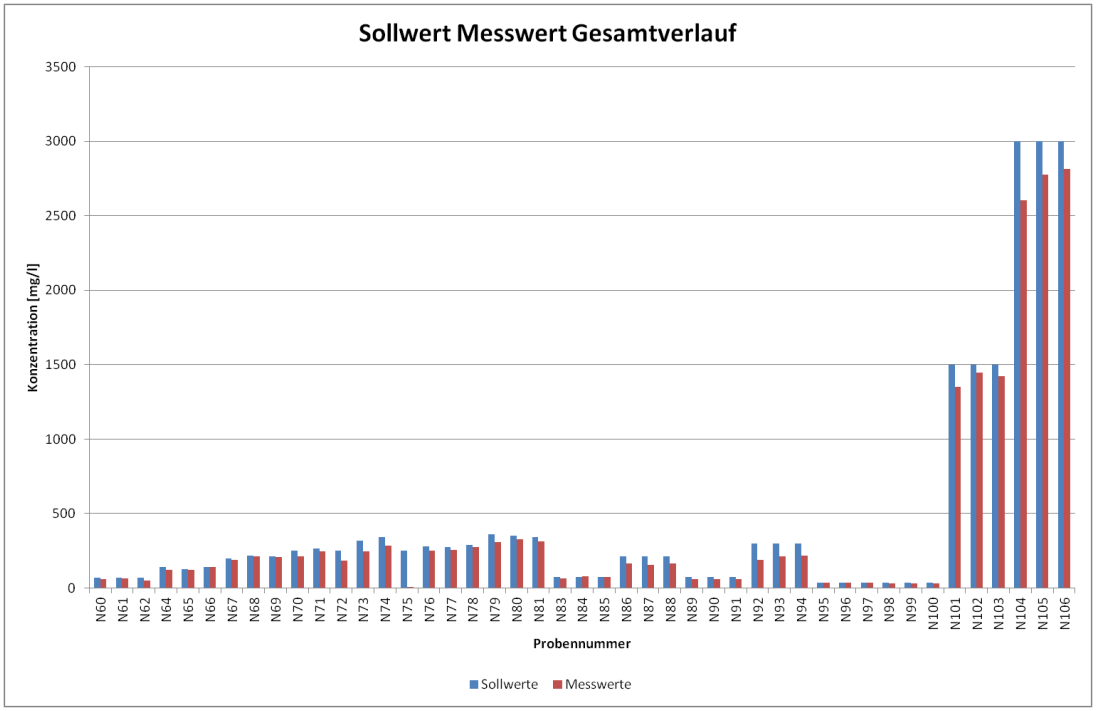


Abbildung 22: Sollwert Messwert Gesamtverlauf

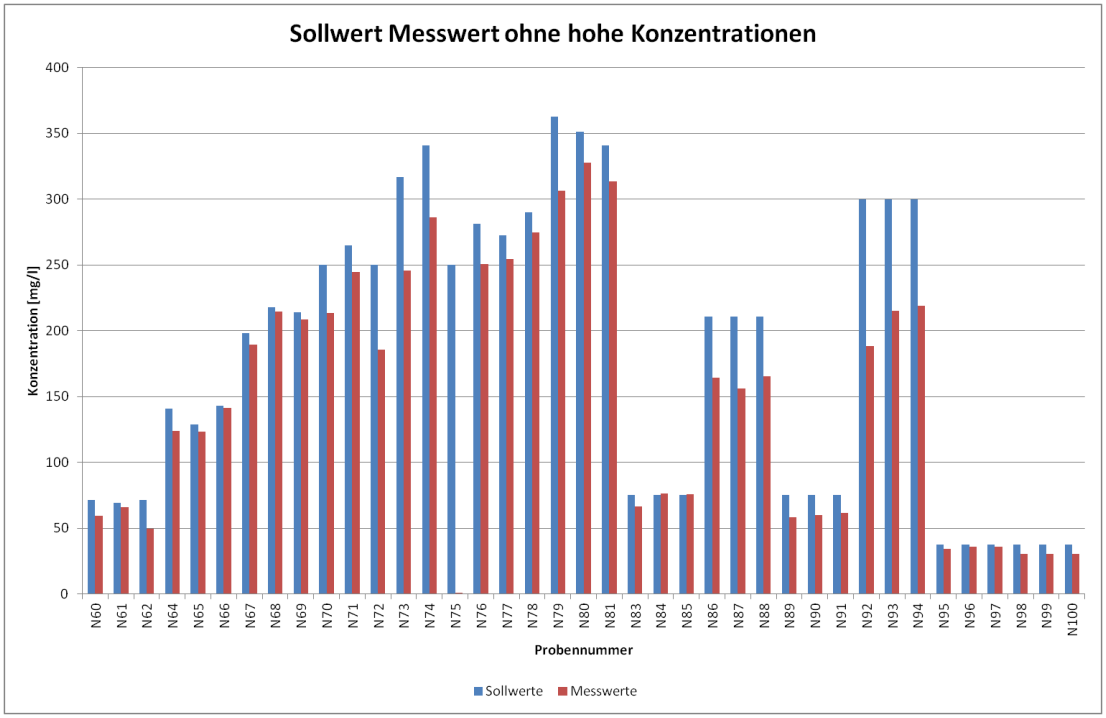


Abbildung 23: Sollwert Messwert niedrige Konzentrationen

Die statistische Auswertung erfolgte analog zu den in Kapitel 4.1 beschriebenen Formeln.

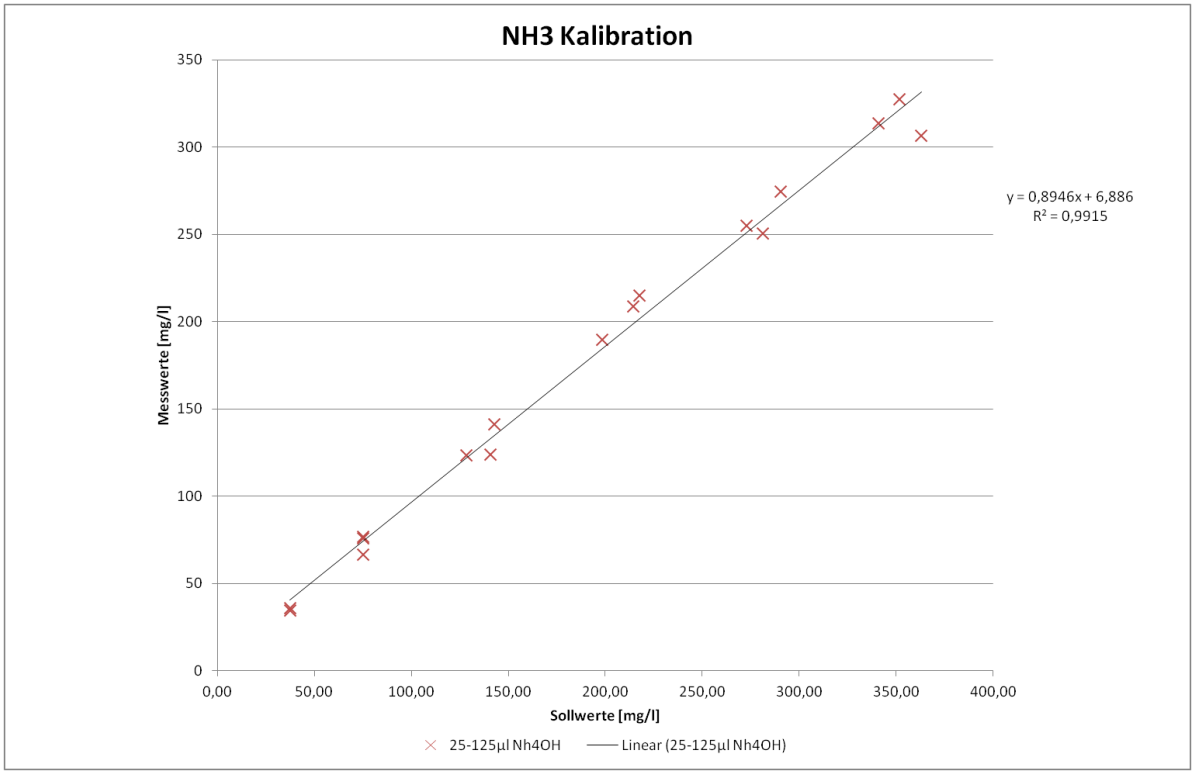


Abbildung 24: Kalibraitonsfunktion NH_3

statistische Auswertung					
Kalibrierfunktion = 0,8946x + 6,886					
Konzentration	Messwert	y^	(y-y^)2	Residuen d	xi-x-
37,50	34,45	40,43	35,77	-5,98	-27,06
37,50	35,65	40,43	22,87	-4,78	-27,06
75,00	66,29	73,98	59,15	-7,69	10,44
75,00	76,49	73,98	6,31	2,51	10,44
75,00	76,00	73,98	4,06	2,01	10,44
140,63	123,77	132,69	79,64	-8,92	76,07
128,58	123,27	121,91	1,84	1,36	64,02
142,85	141,34	134,68	44,33	6,66	78,29
198,50	189,45	184,46	24,81	4,98	133,94
217,73	214,84	201,66	173,51	13,17	153,17
214,28	208,70	198,58	102,44	10,12	149,72
281,25	250,61	258,49	62,13	-7,88	216,69
272,75	254,70	250,89	14,49	3,81	208,19
290,25	274,58	266,54	64,58	8,04	225,69
363,00	306,37	331,63	638,11	-25,26	298,44
351,50	327,53	321,34	38,37	6,19	286,94
341,00	313,77	311,94	3,34	1,83	276,44

		Summe(y-y^)^2	1375,746		
		sy^2	91,71639		
Reststandardabweichung		sy	9,576867		
Verfahrensstandardabweichung		sxo	10,7052		
Rel. Verfahrenstandaw		Vxo	16,58208		

Tabelle 8: Verfahrensstandardabweichung NH_3

Erfassungsgrenze

t= 1,753

yp= 21,93684587

xp= 36,51988604

relative analytische Unpräzision

VB(x1)= 6,29
Vbrel(x1)= 16,79 %

Die relative analytische Unpräzision wurde mit dem tiefsten Messwert kontrolliert, allerdings hätten für Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze Versuche mit viel niedrigeren Standarddosierungen gemacht werden müssen. Da der Validationsplan bei Ammonium ein Augenmerk auf die hohen Konzentrationen hatte ist eine nähere Untersuchung dieser Grenzen nicht zielführend.

Die Abschätzung der Messunsicherheit wurde hier mit Hilfe der relativen analytischen Unpräzision durchgeführt.

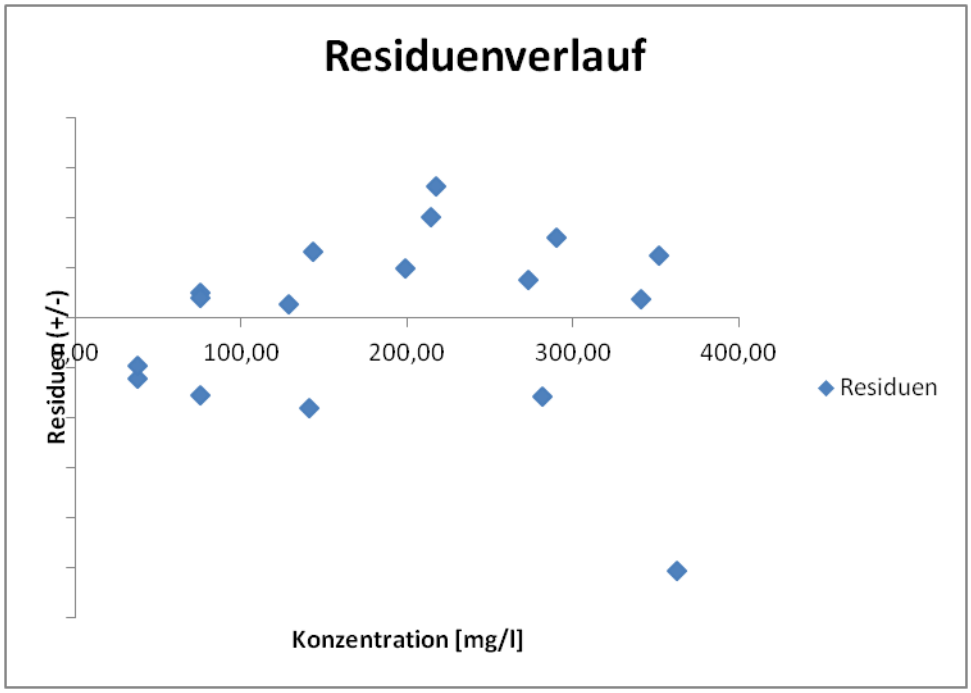


Abbildung 25: Residuenverlauf NH_3

Auch bei der Ammoniakmethode wird mit Hilfe des Residuenverlaufs geprüft ob die Annahme normalverteilter Ergebnisse richtig ist. Anhand der oben gezeigten Graphik ist kein Trend ersichtlich, und somit wird angenommen dass die Messwerte normalverteilt sind.

Im Zuge des Versuchs gab es auch eine Komplikation. An einem Versuchstag war während des Versuchs ein seltsames Geräusch, ausgehend von der Spritzenpumpe, zu vernehmen. Da es anfangs von allein verschwand, wurde ihm keine große Beachtung geschenkt. Da es allerdings bei einem Versuch nicht verschwand war eine Kontrolle der Apparatur unvermeidbar. Dabei wurde festgestellt, dass die Nadel der Spritze aus unbekannter Ursache verstopft war. Die Kanüle musste ersetzt werden, danach verlief der weitere Versuchsablauf ereignislos.

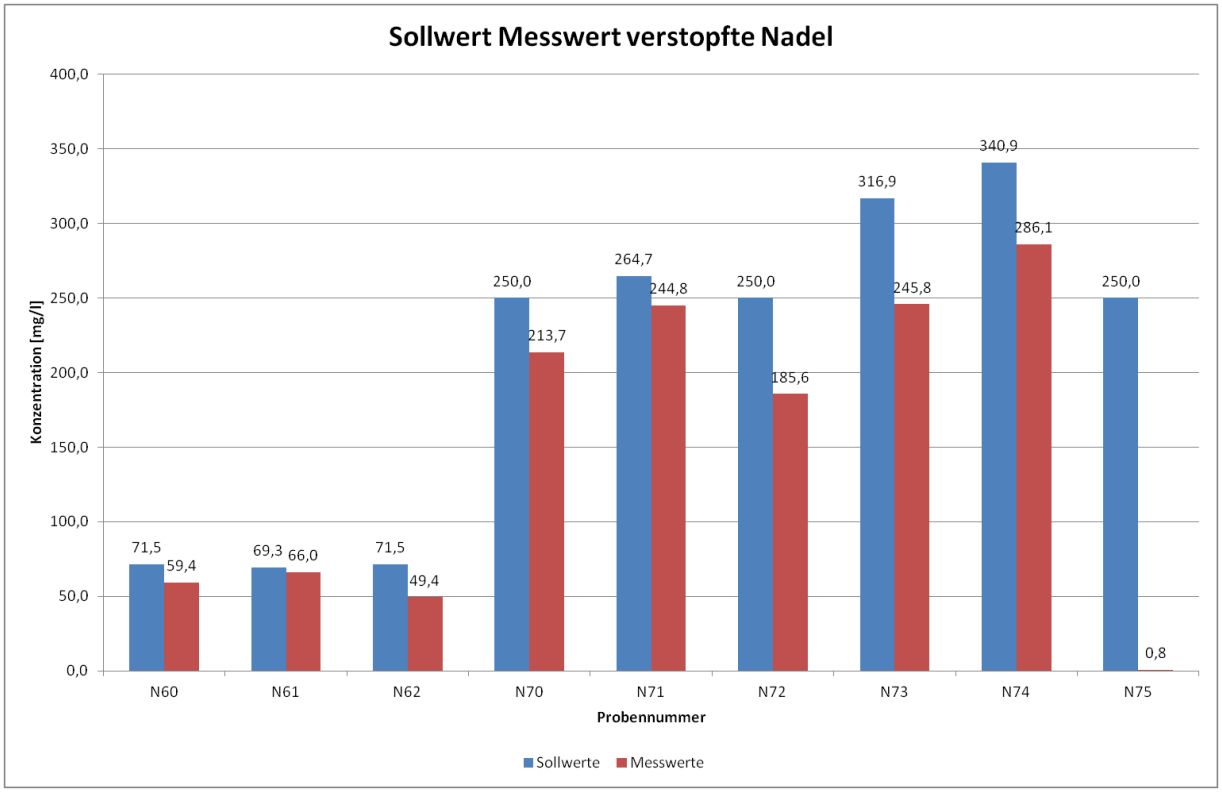


Abbildung 26: Sollwert Messwert Vergleich bei Versuchsserie mit verstopfter Nadel

Versuch zum Thema Robustheit: 1.Flasche Toluol

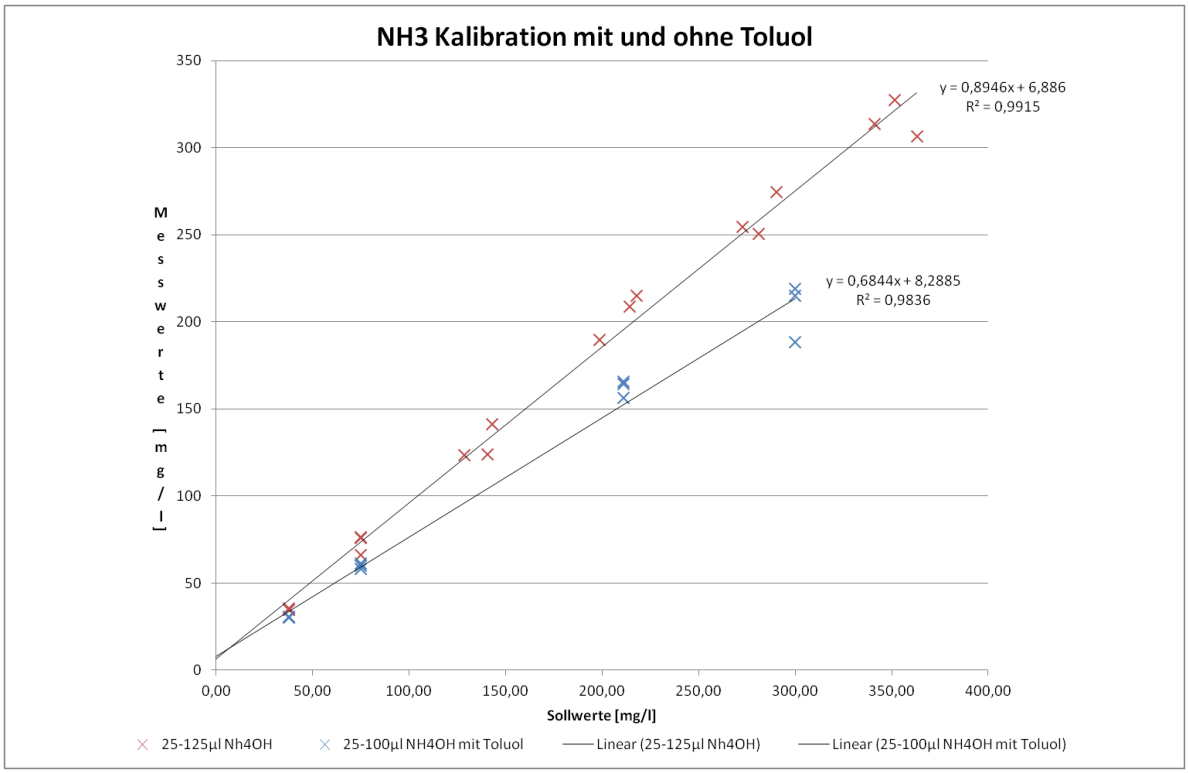


Abbildung 27: Kalibrationskurve mit und ohne Toluol

Statistische Auswertung des Versuchs mit Toluol

Kalibrierfunktion = 0,6844x + 8,2885

Konzentration	Messwert	y^	(y-y^)2
37,50	30,48	33,95	12,07
37,50	30,33	33,95	13,16
37,50	30,59	33,95	11,33
75,00	61,46	59,62	3,39
75,00	58,38	59,62	1,52
75,00	60,09	59,62	0,22
211,00	164,52	152,70	139,73
211,00	156,13	152,70	11,79
211,00	165,66	152,70	168,04
300,00	188,18	213,61	646,48
300,00	215,08	213,61	2,16
300,00	218,82	213,61	27,16
		Summe(y-y^)^2	1037,044
		sy^2	103,7044
Reststandardabweichung		sy	10,18354

Verfahrensstandardabweichung	sxo	11,38334	
rel Verfahrenstandaw	Vxo	7,302865	%

Der Versuch mit einer mit Toluol gefüllten ersten Waschflasche zeigt, dass sich die Empfindlichkeit des Verfahrens (Steigung der Geraden) verändert hat.

Da das Toluol nach den Versuchen getrübt war liegt die Vermutung nahe, dass sich Wasser im Toluol gelöst hat. Der Abscheidegrad von Wasser in Toluol beträgt 2%. Es wäre eine Möglichkeit diese Versuche erneut durchzuführen und dabei die erste mit Toluol gefüllte Waschflasche zu heizen statt zu kühlen, damit könnte das Kondensieren des Wassers und damit auch eines Teils des NH_3 eventuell vermieden werden.

Zuletzt wurde versucht auch den Arbeitsbereich des Verfahrens im oberen Bereich zu testen:

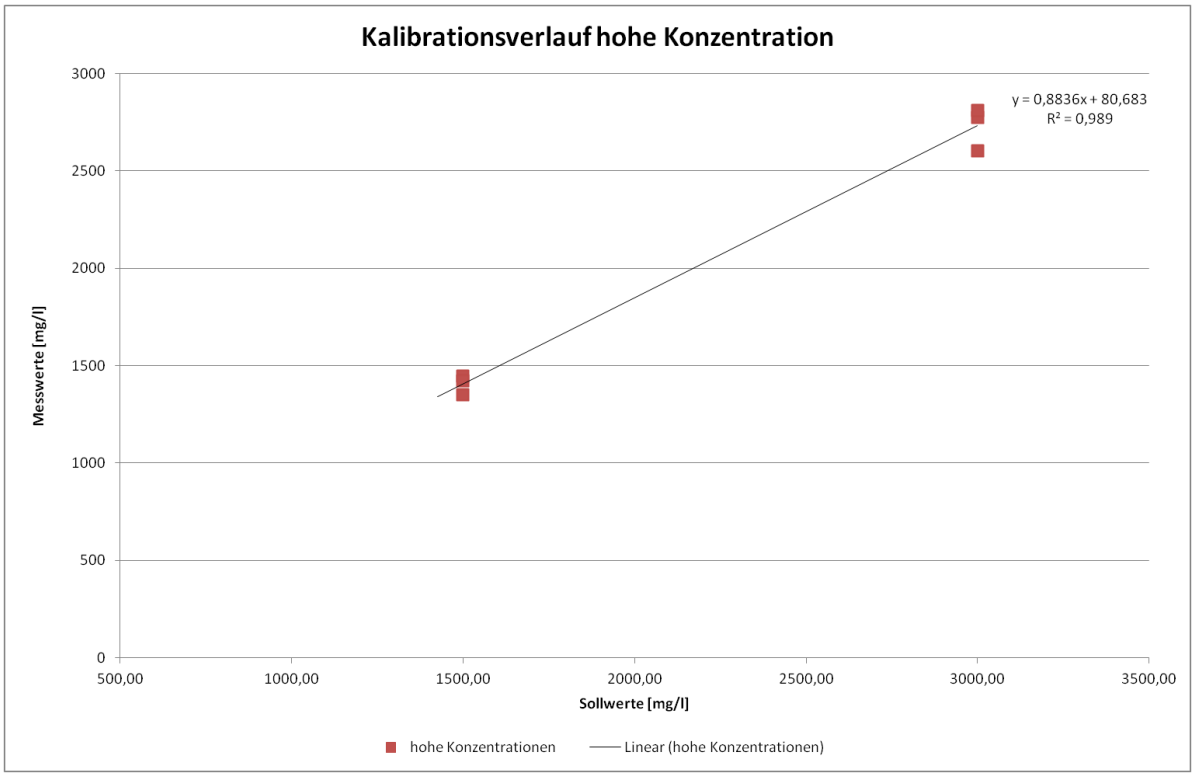


Abbildung 28: Kalibrationsgerade hohe Konzentration

Statistische Auswertung

Hohe Konzentration

Kalibrierfunktion = 0,8836x + 80,683

Konzentration	Messwert	y^	(y-y^)2
1500,00	1350,85	1406,08	3050,68
1500,00	1445,60	1406,08	1561,59
1500,00	1421,65	1406,08	242,33
3000,00	2605,65	2731,48	15833,94
3000,00	2775,70	2731,48	1955,14
3000,00	2812,80	2731,48	6612,45
		Summe(y-y^)^2	29256,15

	sy^2	7314,038	
Reststandardabweichung	sy	85,52215	
Verfahrensstandardabweichung	sxo	95,5982	
Rel. Verfahrenstandaw	Vxo	4,248809	%

Die Versuche mit hoher Konzentration sollten den Arbeitsbereich nach oben etwas erforschen. Angesichts der gegebenen Empfindlichkeit und der relativen Standardabweichung funktionieren diese auch in diesem Konzentrationsbereich.

Das Validierungsverfahren zur NH_3-Messung ergibt noch viele weitere Möglichkeiten. Zumal es eine Möglichkeit ist den verwendeten NH_4OH Standard zu verdünnen, oder einen niedriger dosierten zu besorgen, um kleine Konzentrationen, die im Versuchsalltag vorkommen auch abzudecken.

Versuche mit erhöhtem Durchfluss können ebenfalls durchgeführt werden. Sollte, wie bereits im Kapitel H_2S erwähnt, von einer Adaption der Anlage nicht abgesehen werden, wären auch bei Ammoniak Versuche mit weiteren Störfaktoren, wie Staub, feuchtem Gase möglich. Auch hier wäre es einfach und denkbar das Trägergas Stickstoff durch Kohlendioxid zu ersetzen. Außerdem wäre es auch noch interessant zu erforschen, ob die bei den Messungen an Anlagen eingesetzte Staubmesshülsenhalterung (mit Staubmesshülse und Glaswolle) und Zyklon auch den Messwert verändern.

4.4 Theoretische Überlegung zur Validierung der Teermessmethode

Die im Prüflabor verwendete Methode zur Teermessung beruht zum Teil auf der tar guideline. Diese ist allerdings sehr abgewandelt. Es wird z.B. Toluol statt IPA als Absorptionsmittel benutzt, alle Waschflaschen werden auf -8°C gekühlt etc.

Deshalb wäre es umso nützlicher diese Methode im Hinblick auf ihre Qualitätsmerkmale zu untersuchen. Die Umsetzung dieses Vorhabens ist allerdings schwierig. Da die Bandbreite der zu untersuchenden Teerkomponenten von unlöslichen bis leichtflüchtigen geht. Es wäre eventuell eine Möglichkeit das Verfahren zu splitten, und einen Teil der Teere in Form von flüssigen Standards zu dosieren. Da es für die Analyse im GCMS erhältliche flüssige Standards für die leichtflüchtigen Bestandteile wie Naphtalin, etc.im Handel gibt, wäre dies eine Möglichkeit den Aufbau mit der Spritzenpumpe zu benutzen. Für den Teil der unlöslichen Teere, die in der vom Prüflabor verwendeten Methode gravimetrisch aufgearbeitet werden, ist es ungemein schwieriger. Es wäre eventuell denkbar, dass eine Spezialmischung dieser Teere bei einem großen Chemiekonzern bestellbar wäre. Der finanzielle Aufwand dafür ist allerdings von meiner Seite nicht abschätzbar. Da diese Teere bei Raumtemperatur zähflüssig sind, müsste auch die Dosiereinheit eventuell begleitbeheizt werden. Auch dafür müsste man die Versuchsapparatur adaptieren. Mit einigem Aufwand wäre es aber sicher möglich auch diese Methode zu validieren.

5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der statistischen Auswertungen

H_2S

Gemessen wurde im Bereich 7ppm-182ppm dabei ergaben sich folgende Werte:

Ursprüngliche Kalibrationsgerade: 0,9937x-0,6514

Ursprüngliche Verfahrensstandardabweichung s_{xo}: 2,95

Ursprüngliche relative Verfahrensstandardabweichung V_{xo}: 4,14%

Danach wurden auffällige Werte mit F-Tests überprüft, ob diese Ausreißer sind. Nach Eliminierung dieser Werte ergab sich folgende Auswertung:

Kalibrationsgerade nach Ausreißereliminierung: 0,9898x-0,0182

Verfahrensstandardabweichung nach Ausreißereliminierung s_{xo}: 2,43

relative Verfahrensstandardabweichung nach Ausreißereliminierung V_{xo}: 3,4%

mit den errechneten Verfahrenskennwerten wurden die folgenden Werte ermittelt:

Nachweisgrenze x_{ng}: 2,82 ppm

Bestimmungsgrenze x_{bg}: 11,2895 ppm Prognoseintervall 2,603

Erfassungsgrenze x_{eg}: 5,644 ppm

Diese kann man mit den Werten der Schnellschätzung vergleichen:

Nachweisgrenze nach Schnellschätzung x_{ngs}: 5,58 ppm

Bestimmungsgrenze nach Schnellschätzung x_{bgs}: 11,2895 ppm

Erfassungsgrenze nach Schnellschätzung x_{egs}: 5,644 ppm

Zuletzt wurde die relative analytische Unpräzision erechnet:

Relative analytische Unpräzision: 21%

NH_3

Gemessen wurde im Bereich 37,5mg/l- 341mg/l dabei ergaben sich folgende Werte:

Kalibrationsgerade: 0,8946x+6,886

Verfahrensstandardabweichung s_{xo}: 10,71

relative Verfahrensstandardabweichung V_{xo}: 16,58%

Relative analytische Unpräzision: 16,79%

Danach wurde im Bereich 37,5mg/l-341mg/l mit einer Waschflasche voll Toluol als erste Flasche gemessen. Dabei ergaben sich folgende Werte:

Kalibrationsfunktion mit Toluol in 1.Flasche: 0,6844x+8,2885

Verfahrensstandardabweichung mit Toluol in 1.Flasche s_{xo}: 11,38

relative Verfahrensstandardabweichung mit Toluol in 1.Flasche V_{xo}: 7,3%

Zum Abschluss wurden noch Werte mit sehr hoher Konzentration gemessen. Der Bereich lag dabei bei 1500mg/l-30000mg/l und ergab folgende Verfahrenskennwerte:

Kalibrationsfunktion bei hoher Konzentration: 0,8836x+80,683

Verfahrensstandardabweichung bei hoher Konzentration s_{xo}: 95,598

relative Verfahrensstandardabweichung bei hoher Konzentration V_{xo}: 4,3%

5.2 Schlussfolgerungen

Aus den Kalibrierfunktionen y=a+ bx kann man die Empfindlichkeit b erkennen. Diese ist im Idealfall bei 1. Bei den durchgeführten Versuchen mit H_2S und NH3 erkennt man, dass die Empfindlichkeit des H_2S Verfahrens deutlich höher ist als jene des NH_3 Verfahrens. Die Empfindlichkeit des NH_3 Verfahrens weist auch einen besseren Wert an den Punkten mit hoher Konzentration auf. Die Vermutung liegt also nahe, dass die verwendete Technik der Gasmischung mit zwei Gasen in diesen Verfahren besser funktioniert, als die Möglichkeit der Zudosierung von Standard mit einer Spritzenpumpe. Sowie dass das Spritzenpumpenverfahren besser funktioniert bei größeren Zugabemengen.

Die Reststandardabweichung gibt die Streuung der Messwerte um die Kalibrationsgerade an. Die Verfahrensstandardabweichung ist ein absolutes Maß für die Verfahrenspräzision und die relative Verfahrensstandardabweichung ein relatives Maß für die Verfahrenspräzision. Hier erkennt man, dass das Verfahren für H_2S weniger schwankende Ergebnisse liefert als das Verfahren für NH_3. Innerhalb der NH_3 Auswertung ist wiederum erkennbar, dass die Kalibrierung mit der hohen Konzentration eine bessere Verfahrenspräzision aufweist. Die ermittelten Verfahrensstreuungen ermöglichen es dem Prüflabor Aussagen über die Streuung der Messwerte an Anlagen differenzierter zu sehen. Somit kann nun angenommen werden, dass stärker streuende Werte vom Zustand der Vergasungsanlage her rühren, an der gemessen wurde.

Die relative Analytische Präzision liegt bei H_2S bei 21%.

Meine Schlussfolgerung ist, dass die Messverfahren des Prüflabors sehr wohl funktionieren, auch linear sind, und somit einsetzbar sind. Was den Prüfstand, auf dem die Validierung durchgeführt wurde, betrifft, gibt es mit Sicherheit Optimierungsmöglichkeiten. Es wäre eine Variation der Begleitheizung zu Überlegen. Eine Adaption der Reaktorkammer (größeres/kleinere Volumen, mehr Möglichkeiten der Instrumentierung (eventuell anfügen eines Thermoelements in der Kammer. Variation der Störkomponenten (CO_2 als Trägergas, Staub Zudosierung,…). Sollte das Verfahren mit Spritzenpumpendosierung in Zukunft weiter verwendet werden, ist meine Empfehlung, die Zudosierung des flüssigen Standards im höheren Bereich anzusiedeln (ab ca. 0,25 ml/min), da in diesem Bereich die Messwerte weniger streuen.

Da die Versuche mit HCl nicht sehr aufschlussreich waren, wären auch weitere Versuche mit dieser Spezies sehr von Interesse. Es liegt im Moment die Vermutung nahe, dass in der verwendeten Prüfgasflasche, der angegebene Sollwert nicht mehr

stimmt, was übrigens auch bei H_2S angenommen wurde. Somit wäre die Möglichkeit Versuche mit nicht abgelaufenem Prüfgas durchzuführen vielleicht zielführend.

Was das Thema Robustheit der Messverfahren betrifft, sind weitere Versuche auch von Interesse. Die Versuchsserie mit vorgeschaltetem Toluol, hat gezeigt, dass dies bereits einen Einfluss auf das Ergebnis hatte. Wobei bei diesen Versuchen nahe liegt, dass Wasser sich im Toluol gelöst hat, und damit Ammoniak mit im Wasser gebunden hat. Die errechnete Menge an verlorenem NH_3 waren 16µl von 750µl zugeführt (Berechnung für einen Punkt mit 75µl/min NH_4OH Zudosierung) das entspricht 2,13%.

Für die Ermittlung von Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen von NH_3 wären auch Versuche mit Prüfgasmischungen interessant.

Ebenso wäre ein Versuch der Teermessmethodenvalidierung ein erstrebenswerter Punkt.

6 Anhang

Tab. 1-1. *k*-Faktoren zur Berechnung der Bestimmungsgrenze.

max. zulässige relative Ergebnisunsicherheit	*k-Faktor*
5%	20,0
10%	10,0
15%	6,7
20%	5,0
25%	4,0
33,3%	3,0
50%	2,0

Tabelle 9: k-Faktoren[2]

A2.1
t-Tabelle

	Zweiseitig			
f	*P* = 90%	*P* = 95%	*P* = 99%	*P* = 99,9%
1	6,314	12,706	63,657	636,619
2	2,920	4,303	9,925	31,598
3	2,353	3,182	5,841	12,924
4	2,132	2,776	4,604	8,610
5	2,015	2,571	4,032	6,869
6	1,943	2,447	3,707	5,959
7	1,895	2,365	3,499	5,408
8	1,860	2,306	3,355	5,041
9	1,833	2,262	3,250	4,781
10	1,812	2,228	3,169	4,587
11	1,796	2,201	3,106	4,437
12	1,782	2,179	3,055	4,318
13	1,771	2,160	3,016	4,221
14	1,761	2,145	2,977	4,140
15	1,753	2,131	2,947	4,073
16	1,746	2,120	2,921	4,015
17	1,740	2,110	2,898	3,965
18	1,734	2,101	2,878	3,922
19	1,729	2,093	2,861	3,883
20	1,725	2,086	2,845	3,850
21	1,721	2,080	2,831	3,819
22	1,717	2,074	2,819	3,792
23	1,714	2,069	2,807	3,767
24	1,711	2,064	2,797	3,745
25	1,708	2,060	2,787	3,725
26	1,706	2,056	2,779	3,707
27	1,703	2,052	2,771	3,690
28	1,701	2,048	2,763	3,674
29	1,699	2,045	2,756	3,659
30	1,697	2,042	2,750	3,646
∞	1,645	1,960	2,576	3,291
f	*P* = 95%	*P* = 97,5%	*P* = 99,5%	*P* = 99,95%
	Einseitig			

Tabelle 10: t-Tabelle [2]

F-Tabelle (99%)

$f_2 \backslash f_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	4052	5000	5403	5625	5764	5859	5928	5982	6022	6056	6106	6157	6209	6235	6261	6287	6313	6339	6366
2	98,50	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,37	99,39	99,40	99,42	99,43	99,45	99,46	99,47	99,47	99,48	99,49	99,50
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,35	27,23	27,05	26,87	26,69	26,60	26,50	26,41	26,32	26,22	26,13
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55	14,37	14,20	14,02	13,93	13,84	13,75	13,65	13,56	13,46
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05	9,89	9,72	9,55	9,47	9,38	9,29	9,20	9,11	9,02
6	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87	7,72	7,56	7,40	7,31	7,23	7,14	7,06	6,97	6,88
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62	6,47	6,31	6,16	6,07	5,99	5,91	5,82	5,74	5,65
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81	5,67	5,52	5,36	5,28	5,20	5,12	5,03	4,95	4,86
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26	5,11	4,96	4,81	4,73	4,65	4,57	4,48	4,40	4,31
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85	4,71	4,56	4,41	4,33	4,25	4,17	4,08	4,00	3,91
11	9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54	4,40	4,25	4,10	4,02	3,94	3,86	3,78	3,69	3,60
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30	4,16	4,01	3,86	3,78	3,70	3,62	3,54	3,45	3,36

Tabelle 11: F-Tabelle (99%)[2]

7 Literaturverzeichnis

[1] EN ISO/IEC 17025:2005, Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2005:

[2]Funk, Dammann, Donnevert, Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, zweite, vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-Vch Verlag GmbH, 2005

[3] DIN 55350-11:2008-05 Begriffe zum Qualitätsmanagement - Teil 11: Ergänzung zu DIN EN ISO 9000:2005

[4] http://www.rinderskript.net/skripten/labor/images/clip_image002_000.gif

[5] Wellmitz J, Gluschke M., Leitlinie zur Methodenvalidierung, Umweltbundesamt, Berlin, 2005 Bezug über www.umweltbundesamt.de

[6] Rosenberg E., Skript zur Vorlesung Qualitätssicherung GLP und GMP, Teil 3 Methodenvalidierung, Institut für Chemische Technologien und Analytik, 2008

[7] Trommer H., Gewährleistung der Produktsicherheit auf hohem Niveau-Qualitätssicherung bei der Herstellung und Prüfung von Arzneimitteln, Die Pharmaindustie, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2013

[8] Kromidas S., Methodenvalidierung in der Analytik, Novia Chromatographie-und Messverfahren GmbH, Frankfurt am Main

[9]Hofbauer H, Rauch R., Siefert I., Kohl H, Endbericht Analytik V, ARGE Kompetenznetzwerk Energie aus Biomasse, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften, 2003

[10] Quelle: http://photos.labwrench.com/equipmentPhotos/7000/7079-5338.jpg

[11] Basic Titrino 794 Gebrauchsanleitung ,Programmversion 5.794.0010, Methrom, 2002

[12] DIN EN ISO 6145-4:2008-11 Gasanalyse - Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren - Teil 4: Kontinuierliches Spritzen-Injektionsverfahren (ISO 6145-4:2004); Deutsche Fassung EN ISO 6145-4:2008

[13] DIN EN ISO/IEC 17025:2005-08 Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2005

[14] DIN 32645:2008-11 Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung

[15] EN 14412:2004 Innenraumluftqualität - Passivsammler zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und Dämpfen - Anleitung zur Auswahl, Anwendung und Handhabung; Deutsche Fassung

[16] EN ISO 9000:2005, Qualitätsmanagementsysteme - Grundlagen und Begriffe (ISO 9000:2005); Dreisprachige Fassung EN ISO 9000:2005

[17] EN ISO 5840-3:2013, Herz- und Gefäßimplantate - Herzklappenprothesen - Teil 3: Durch minimal-invasive Methoden implantierter Herzklappenersatz (ISO 5840-3:2013); Deutsche Fassung EN ISO 5840-3:2013

[18] EN ISO 14937:2009, Sterilisation von Produkten für die Gesundheitsfürsorge - Allgemeine Anforderungen an die Charakterisierung eines sterilisierenden Agens und an die Entwicklung, Validierung und Lenkung der Anwendung eines Sterilisationsverfahrens für Medizinprodukte (ISO 14937:2009); Deutsche Fassung EN ISO 14937:2009

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Präzision und Richtigkeit [4] 5
Abbildung 2: Formular 202 Prüflabor 9
Abbildung 3: ICS 5000 [10] 10
Abbildung 4: Scheidetrichter mit H_2S Probe 12
Abbildung 5: Titrino [11] 12
Abbildung 6: Kurvenverlauf der Potentialänderung anhand der Probe N18 13
Abbildung 7: FO-203 H_2S Gehalt 14
Abbildung 8: Mischkammer 16
Abbildung: 9 Aufbau mit Begleitheizung 17
Abbildung 10: Anlagenschema Mischung zweier Gase 18
Abbildung 11: Mischkammer mit Verschlauchung 19
Abbildung 12: Anlagenschema für flüssige Dosierung 20
Abbildung 13: Aufbau Mischkammer, Begleitheizung, Spritzenpumpe 20
Abbildung 14: Sollwert Messwert Gesamtverlauf H_2S 26
Abbildung 15: Kalibrierfunkton H_2S 31
Abbildung 16: Residuenverlauf H_2S 33
Abbildung 17: Kalibrierfunktion nach Ausreißerelimination 34
Abbildung 18: Extrempunkt H_2S 35
Abbildung 19: Gesamtverlauf Sollwert Messwert HCl 37
Abbildung 20: Sollwert 15ppm HCl Verlauf 38
Abbildung 21: Sollwert 105ppm HCl 39
Abbildung 22: Sollwert Messwert Gesamtverlauf 40
Abbildung 23: Sollwert Messwert niedrige Konzentrationen 40
Abbildung 24: Kalibraitonsfunktion NH_3 41
Abbildung 25: Residuenverlauf NH_3 43
Abbildung 26: Sollwert Messwert Vergleich bei Versuchsserie mit verstopfter Nadel 44
Abbildung 27: Kalibrationskurve mit und ohne Toluol 45
Abbildung 28: Kalibrationsgerade hohe Konzentration 46

9 Formelverzeichnis

Formel 1 Berechnung Sollwert zweier Gase[12] 21
Formel 2: Geradengleichung 26
Formel 3: Reststandardabweichung [2] 27
Formel 4: mit Kalibrierfkt. errechneter Messwert[2] 27
Formel 5: Verfahrensstandardabweichung[2] 27
Formel 6: Verfahrensvariationskoeffizient[2] 27
Formel 7: Residuenberechnung[2] 28
Formel 8: Prüfwert Ausreißereliminierung[2] 28
Formel 9: Prüfwert[2] 28
Formel 10: Hilfswert zur Berechnung von xp[2] 29
Formel 11: Vertrauensbereich an der unteren Grenze des Arbeitsbereichs[2] 29
Formel 12: relative Analysenpräzision am unteren Ende des Arbeitsbereichs[2] 29
Formel 13: Kritischer Wert der Messgröße[2] 29
Formel 14: Prognosebereich des Achsenabschnitts[2] 29
Formel 15: Nachweisgrenze[2] 29
Formel 16: Erfassungsgrenze[2] 30
Formel 17: Erfassungsgrenze bei gleichen Signifikanzniveaus[2] 30
Formel 18: Bestimmungsgrenze[2] 30
Formel 19: Ergebnisunsicherheit an der Bestimmungsgrenze[2] 30
Formel 20: Schnellschätzung Nachweisgrenze[2] 30
Formel 21: Schnellschätzung Erfassungsgrenze[2] 30
Formel 22: Schnellschätzung Bestimmungsgrenze[2] 30

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Plan H_2S Versuche 22
Tabelle 2: H_2S durchgeführt 23
Tabelle 3: HCl Plan.....23
Tabelle 4: Formular mit Messergebnissen (grüne Zeile) 24
Tabelle 5: statistische Auswertung H_2S mit F-Test Beispielen 33
Tabelle 6: Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenzenberechnung.....35
Tabelle 7: Berechnung HCl mit Annahme.....38
Tabelle 8: Verfahrensstandardabweichung NH_3.....42
Tabelle 9: k-Faktoren[2].....53
Tabelle 10: t-Tabelle [2].....53
Tabelle 11: F-Tabelle (99%)[2] 54