

Genauigkeit von Gasmessgeräten



Die Genauigkeit von Messergebnissen, die man für Gassensoren oder Gasmessgeräten erwarten kann, ist sowohl für Anwender als auch für Hersteller dieser Messeinrichtungen von großer Bedeutung. Der Anwender (Kunde) erwartet von dem Hersteller eine exakt spezifizierte Genauigkeit, die für alle überprüfbar sein muss. In den Normen, die zumeist auf die unterschiedlichen Anwendungsbereiche angepasst sind, werden diese Spezifikationen sehr detailliert beschrieben.

Im vorliegenden Anwendungsbericht sollen diese Zusammenhänge praxisnah und allgemeingültig vorgestellt werden, um die Bewertungen von Spezifikationen zu erleichtern. Zu den speziellen Anforderungen, die sich aus den unterschiedlichen Anwendungsbereichen ergeben wird auf die entsprechenden Normen- und Regelwerke verwiesen.

*"Wenn Ihr das, wovon Ihr spricht, messen und durch eine Zahl ausdrücken könnt,
so wisst Ihr etwas von Eurem Gegenstand. Könnt Ihr es aber nicht messen,
könnt Ihr es nicht in Zahlen ausdrücken, so sind Eure Kenntnisse armselig und sehr ungenügend."*

William Thomson, Lord Kelvin



THE GAS MEASUREMENT COMPANY

!CAUSE IT MAKES .SENS

Genauigkeit von Gasmessgeräten

Der Begriff Genauigkeit wird im allgemeinen als technische Bezeichnung für die Qualität von Messeinrichtungen genutzt. Gedanklich werden in diesem Zusammenhang zumeist alle möglichen Einflussfaktoren und Fehler subsumiert, um die Genauigkeit zu quantifizieren. In der Gasmesstechnik führt dies häufig zu Missverständnissen, da es sehr viele Einflussfaktoren und Fehlerquellen gibt, die das Messergebnis beeinflussen können. Man muss daher diese Einflussfaktoren und Fehlereinflüsse separat betrachten.

Als **Genauigkeit** bezeichnet man nach DIN 55350-13 die Annäherung bzw. Abweichung e vom Messergebnis bzw. angezeigten Wert x_a zu einem Bezugswert x_w . Dieser Bezugswert stellt den wahren oder richtigen Wert dar. Es gilt daher:

$$e = x_w - x_a$$

Um die Genauigkeit bestimmen zu können, ist daher die Bezugsgröße x_w von entscheidender Bedeutung. Im Vergleich zu den Definitionen der SI-Einheiten (1m, 1kg, 1s, ...) gibt es für die Gasanalyse keine definierten Bezugswerte.

Der Bezug zum SI-System führt lediglich über die Stoffmenge (mol). Die Stoffmenge n , ist ein Maß für die Anzahl von Atomen, bzw. Molekülen. Das Mol, ist die SI-Einheit für die Stoffmenge. Ein Mol enthält genau $6,02214076 \cdot 10^{23}$ Atome bzw. Moleküle.

Diese Zahl ist der feste Zahlenwert für die **Avogadro-Konstante N_A** von $6,02214076 \cdot 10^{23}$ pro mol und wird als **Avogadro-Zahl** bezeichnet.

Beispiel:

Befinden sich in einem binären Gasgemisch $6,02214076 \cdot 10^{22}$ He-Atome und $5,419926684 \cdot 10^{23}$ N_2 -Moleküle, so erhält man für ideale Gase ein Gasgemisch von $c = 10$ mol-% He in N_2 (10mol-% = 10 Vol.-%). Für reale Gase kann diese Zusammensetzung aber geringfügige Abweichungen aufweisen (DIN EN ISO 14912).

Für den praktischen Einsatz ist dieser Ansatz allerdings schwer umsetzbar, sodass zumeist Prüfgase als bekannte Gaskonzentration c (= wahrer Wert) eingesetzt werden. Die Anbieter dieser Prüfgase geben eine Herstellungstoleranz von $\pm 5\%$ an. Die genaue Zusammensetzung wird über zertifizierte Analysemethoden bestimmt (Anders, Hässelbarth 2014). Diese Gasgemische werden mit einer relativen Analysetoleranz von $\pm 2\%$ angegeben. Ein angefordertes Gasgemisch von z.B. 200ppm, das nach der Analyse einen wahren Wert von 205ppm hat, kann somit zwischen 201ppm und 209ppm liegen. Der „wahre Wert“ hat somit ein Toleranzband von $\Delta c = 8$ ppm.

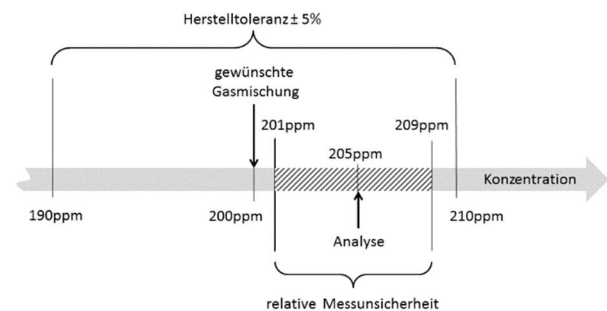


Abbildung 1: Herstellungstoleranzen für kommerzielle Prüfgase

Alternativ lassen sich solche Prüfgase auch mit entsprechenden Mischeinrichtungen herstellen (Nelson 1992, Wiegleb 2016). Dazu werden 100%ige Gase (z.B. 100Vol.% CO_2 und 100Vol.% N_2) definiert gemischt. Die Genauigkeit dieser Mischeinrichtungen liegt, je nach Ausführungsform, bei 1-2%. Somit lassen sich auch mit dieser Methode keine genaueren Gasgemischungen erzeugen.

Um die Kalibrierfunktion einer Gasmessung überprüfen zu können, müssen unterschiedliche Gasgemische eingesetzt werden, die möglichst gleichmäßig über den Messbereich verteilt sind (z.B. in 10% Abstufungen).

Genauigkeit von Gasmessgeräten

Bei einer idealen Kalibrierfunktion ($y=x$ und $R^2=1$) würde die Messeinrichtung mit zertifizierten Prüfgasen oder direkt hergestellten Gasmischungen einen Fehlerbereich von $\pm 2\%$ anzeigen. Dieser Fehlereinfluss ist nicht durch die Genauigkeit des Gasmessgeräts gegeben.

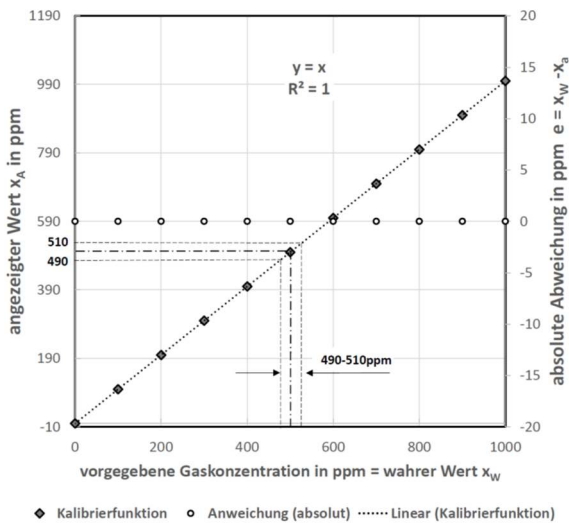


Abbildung 2: Ideale Kalibrierfunktion ohne Abweichungen

Zur Überprüfung einer realen Kalibrierfunktion muss das Gasmessgerät zunächst im Nullpunkt und Endpunkt justiert werden. Die Abweichungen sind danach in beiden Punkten "0". Wird der Endpunkt mit einem zertifizierten Prüfgas justiert, so kann dieser Wert bereits um max. $\pm 2\%$ abweichen. Dieser Fehler wird also übernommen. Wird dieses Prüfgas dann mit einer Gasmischeinrichtung verdünnt (z.B. N_2 Zugabe) kommt ein zusätzlicher Fehler der Mischeinrichtung von max. 1-2% hinzu.

In Abbildung 3 ist eine solche Überprüfung dargestellt. Die Abweichungen liegen alle unterhalb von ± 10 ppm. Bei einem Messbereich von 0-1000ppm ist der relative Fehler, bezogen auf den Messbereich, also kleiner als $\pm 1\%$. Dieser Fehler wird zumeist auch als Linearitätsfehler F_{lin} bezeichnet.

Bei dieser Betrachtung wurde außer Acht gelassen, dass der Endpunkt, aufgrund der Prüfgastoleranz, um ± 20 ppm abweichen kann.

Bei einer idealen Gasmischeinrichtung läge somit der 500ppm Wert zwischen 490 und 510ppm.

Wird die Kalibrierfunktion werksseitig mit demselben Prüfgas und derselben Gasmischeinrichtung ermittelt und überprüft, tauchen diese Fehler nicht auf.

Bei einer Überprüfung mit einem anderen Prüfgas durch den Kunden, sind im Extremfall dann Abweichungen von bis zu $\pm 4\%$ möglich.

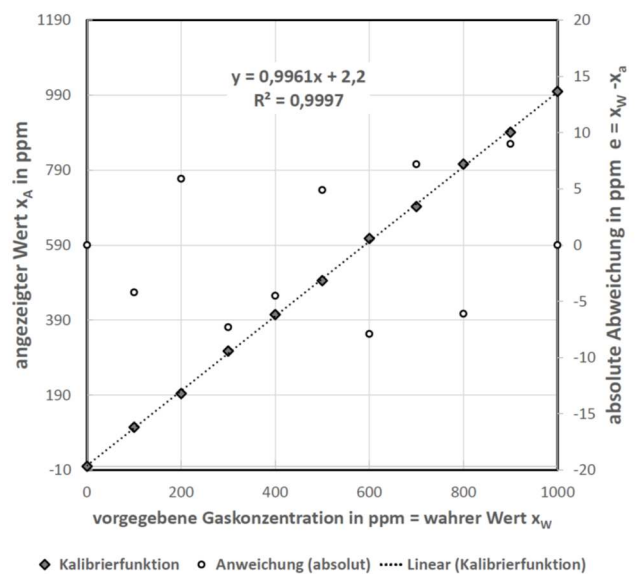


Abbildung 3: Reale Kalibrierfunktion mit den entsprechenden Abweichungen

Neben diesen Unsicherheiten bei der Prüfgasbereitstellung ergeben sich zusätzliche Fehler-Einflüsse, die die Genauigkeit des Messergebnisses maßgeblich beeinflussen können. Dies sind vor allem folgende Einflüsse:

- F_{zero} = Temperatureinfluss im Nullpunkt ($< 1\%$ v. MBE / 10K)
- F_{span} = Temperatureinfluss im Ausschlag ($< 2\%$ v. MBE/10K)
- F_p = Druckeinfluss im Ausschlag (1-2%/10hPa)
- F_{ZD} = Drift im Nullpunkt ($< 2\%$ im Wartungsintervall)
- F_{SD} = Drift im Endpunkt ($< 2\%$ im Wartungsintervall)

Genauigkeit von Gasmessgeräten

Diese Einflussfaktoren lassen sich während der Aufnahme der Kalibrierfunktion stabilisieren, indem die Messung in einer Klimakammer ($\pm 0,5K$) durchgeführt wird. Die Temperatureinflüsse sind dann zu vernachlässigen. Weiterhin muss die Warmlaufphase des Gasmessgerätes abgeschlossen sein.

Durch die vorherigen Nullpunkt- und Endpunkt Justage wird die Drift ebenfalls eliminiert. Der Luftdruck wird sich während der Messung (1-2 Stunden) unwesentlich ändern, sodass dann auch dieser Einfluss entfallen kann.

Statistische Signaländerungen (Rauschen) führen zu einer zusätzlichen Messunsicherheit, die im Wesentlichen die Nachweisgrenze F_{DL} beeinflusst. Diese Rauschgröße liegt zumeist im Bereich $<1\%$ vom MBEW. Die Nachweisgrenze lässt sich durch eine Mittelwertbildung reduzieren.

Weitere Fehler können durch zufällige Abweichungen entstehen, die durch wiederholtes beströmen mit Nullgas (Nullpunkt) und Prüfgas (Referenzpunkt) ermittelt werden. Die Wiederholstandardabweichung F_r wird durch $n=20$ aufeinanderfolgende Messungen ermittelt und dann wie folgt ausgewertet:

$$F_r = \sqrt{\frac{\sum(x_a - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

mit \bar{x} als Mittelwert des Messsignale x_a

Der Wiederholfehler F_r ist zumeist $<1\%$ vom MBEW. Der maximale Gesamtfehler F_G lässt sich durch die Quadratsumme der Einzelfehler wie folgt ermitteln:

$$F_G = \sqrt{F_{lin}^2 + F_{zero}^2 + F_{span}^2 + F_p^2 + F_r^2 + F_{ZD}^2 + F_{SD}^2 + F_{DL}^2}$$

Der Gesamtfehler F_G kann somit einen maximalen Wert von 4-5% haben. Der minimale Fehler F_G liegt dann für:

$$F_{zero}=F_{span}=F_p=F_{ZD}=F_{SD}=0 \quad \text{bei } F_G < 1,5\%.$$

Fazit:

Die Genauigkeit einer Gasmesseinrichtung hängt von vielen äußeren Einflussfaktoren ab, die nur zu einem bestimmten Anteil kompensiert werden können. Die einzelnen Fehlereinflüsse werden daher separat quantifiziert. Da die Justierung, mit entsprechenden Prüfgasen als Sekundärstandard, durchgeführt wird, haben diese Prüfgase den größten Einfluss auf die absolute Genauigkeit. Ein weiterer Einfluss wird durch die eingesetzte Gasmischeinrichtung gegeben. Eine Angabe zur Genauigkeit kann daher nur bei konstanten Betriebsbedingungen ($p=\text{const.}$, $T=\text{const.}$) angegeben werden, die dann typischerweise bei $<2\%$ vom Messbereichsendwert (MBEW) liegt.

Literatur:

Nelson, G. ,O.: Gas Mixtures, Preparation and Control. Lewis Publishers, Boca Raton 1992

Wiegleb, G.: Gasmesstechnik in Theorie und Praxis. Springer Vieweg Wiesbaden 2016

Anders, B., Hässelbarth, W.: Analytische Überprüfung von Kalibriergasgemischen nach DIN ISO 6143. Beuth Verlag Berlin 2014

DIN EN ISO 14912. Gasanalyse-Umrechnung von Zusammensetzungsangaben für Gasgemische. November 2006

DIN 51989-1. Gasanalyse - Absolutes volumetrisches Verfahren zur dynamischen Herstellung von Kalibriergasen. Mai 2014

DIN EN 15267-3 Luftbeschaffenheit-Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen. März 2008



Genauigkeit von Gasmessgeräten

Application Note AN 21.1

Seite 5 von 7

Anhang:

1. Beispiel für ein Analysenzertifikat (Prüfgas) nach DIN ISO 6141



Gase / Energie / Tankstellen

Westfalen AG
48136 Münster
USt.-ID-Nr. DE 126 117 135

UN 1956 VERDICHETES GAS, N.A.G., (STICKSTOFF,
SCHWEFELDIOXID), 2.2, (E)

Bitte Lagertemperatur beachten !
(Please note storage temperature!)

U/T: 79

Kompetenzcenter Sondergase
Competence-Center Specialty Gases
Dr. Wolfgang Miethe
Tel +49 5459 806 740
Fax +49 5459 806 749
e-mail w.miethe@westfalen.com

Analysenzertifikat

(certificate of analysis) order **3989201**
Dieses Zertifikat stimmt überein mit den Empfehlungen
der DIN ISO 6141 (This certificate is in accordance with
the recommendations of DIN ISO 6141)

Seite 1 / 1
(page)

Kundenmaterial: (material no.)	Behälternummer: (cylinder no.)	27600504268740	Gemischnummer: (gasmixture no.)	GG0007077
Bestandteil (component)	Sollwert (nominal value)	Istwert (analytical value)	Einheit ¹⁾ (unit)	Analysentoleranz ²⁾ (analytical accuracy)
Schwefeldioxid 3.0 [SO ₂]	500,00	504,00	ppm	± 2,00 % relativ
Stickstoff 5.0 [N ₂]	Rest	Rest		

¹⁾ Konzentrationsangaben sind, falls nicht anders vermerkt, als Stoffmengenanteile (= Molanteile) zu verstehen.
(Concentration data are, unless otherwise noted, to be understood as mole fraction of the component (=parts per mole)).
²⁾ Die Analysentoleranz gibt, falls nicht anders vermerkt, die Unsicherheit des Gehaltes einer Komponente als Produkt der Standardunsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor an. (The analytical tolerance, unless otherwise noted, indicates the uncertainty of the content of a specified compound as a product of standard uncertainty with the extension factor.)

Fülldruck ideal bei 15° C: (filling pressure at 15°C)	200,00 bar	Behältervolumen: (cylinder volume)	20,00 l	Fülldatum: (date of filling)	07.2020
Min. Verwendungsdruck: (min. pressure of utilization)	5,00 bar	Herstellgenauigkeit: (filling tolerance)	± 10,00 % relativ	Lagertemperatur:-10 °C bis +40 °C (storage temperature)	
Ventilanschluss: (valve outlet)	M 19 x 1,5 links	Haltbarkeit ab Fülldatum: (stability since date of filling)	12 MON		
Produkt: (product)	GG0007077	Prüfgas/Gasgemisch	T20 MFI		

Datum:02.07.2020
(date)

Prüfer/Ersteller:
(tester/author)

D. Bergschneider
SGZ Hörstel



Qualitätsmanagementsystem
DIN EN ISO 9001 Reg.-Nr. 1709
Technische Gase/Westfalengas
QM-Beleg: F-TG-49.4/01; IMS 2.4



THE GAS MEASUREMENT COMPANY

CAUSE IT MAKES .SENS

Genauigkeit von Gasmessgeräten

2. Beispiel für ein Datenblatt/Spezifikation ULTRA.sens® AK100

NO ₂ / SO ₂ / O ₃	
General features	
Measurement principle	Non-dispersive ultraviolet (NDUV); dual beam
Measurement range	see list of measurement ranges
Gas flow	0.1 – 1.5 l/min
Dimensions	225mm x 120mm x 82mm
Weight	approx. 580g
Tube connector	4/6mm tube
Lifetime of UV radiation source	> 40 000h
Measuring response¹	
Warm-up time	1 min (initial), <15 min ²
Response time(t ₉₀)	1.5s – 15s ³
Detection limit (3·σ)	< 0,5ppm ⁴
Linearity error	< ± 1% F.S.
Repeatability	± 0.5% F.S.
Long term stability (zero)	< ± 2% F.S./24h
Long term stability (span)	< ± 2% F.S./month
Temp. Influence zero	< 1% F.S./10K
Temp. Influence span	< 2% F.S./10K ⁵
Cross sensitivity	< 2% F.S. ⁶
Pressure influence	< 1.5%/10hPa of reading ⁷
Electrical inputs and outputs	
Supply voltage	24 (15 – 30) VDC
Supply current (peak)	< 0.1A
Average power consumption	< 1W
Digital output signal	RS 232 (ASCII) or CAN bus
Climatic conditions	
Operating temperature	5 – 45 °C ⁸
Storage temperature	-20 – 60 °C
Air pressure	600 – 1200 hPa (mbar)
Ambient humidity	0 – 95% rel. humidity (not condensing)

F.S. full scale ¹ related to P_a = 1020hPa; T_a = 25°C; flow = 1l/min ² full specification, demands to environmental conditions ³ depends on digital filter settings ⁴ at zero point ⁵ with span temperature compensation ⁶ to each calibrated gas channel, other gases on request ⁷ without pressure compensation ⁸ stable climatic conditions recommended



THE GAS MEASUREMENT COMPANY

!CAUSE IT MAKES .SENS

Genauigkeit von Gasmessgeräten

Copyright ©2021 by Wi.Tec-Sensorik GmbH

Revision V 3.0 07/2021

Any reproduction, whether partial or entire, made of this document, by whatever means, without the prior, written consent of Wi.Tec-Sensorik GmbH is strictly forbidden.

While every effort is made to ensure its correctness, Wi.Tec-Sensorik GmbH assumes no responsibility neither for errors and omissions which may occur in this document nor for damage caused by them.

All mentioned trademarks or registered trademarks are owned by their respective owners.

All rights reserved.

Prof. Dr. Gerhard Wiegleb
Wi.Tec-Sensorik GmbH
Schepersweg 41
46485 Wesel
GERMANY
+49 (0)281 206578-20
info@witec-sensorik.de
www.witec-sensorik.de



THE GAS MEASUREMENT COMPANY

!CAUSE IT MAKES .SENS