Bewertung direkt anzeigender Messgeräte – Anforderungen, Möglichkeiten und Grenzen am Beispiel von Vergleichsmessungen mit Kohlenstoffmonoxid-Messgeräten

A.Gluschko

1 Einleitung

Gefährliche Gase am Arbeitsplatz sind ein wichtiges Thema im Arbeitsschutz. Quer durch alle Branchen sind Beschäftigte Belastungen durch Gase ausgesetzt. Daher ist es wichtig, dass Messverfahren für Gase in Arbeitsplatzatmosphären zuverlässige und nachvollziehbare Ergebnisse liefern. Neben den anreichernden, diskontinuierlichen Verfahren mit nachgeschalteter analytischer Bestimmung von Gefahrstoffen gibt es auch die Möglichkeit, Gase mit direkt anzeigenden Gasmessgeräten quantitativ zu bestimmen. Zumal es für einige anorganische Gase mit relativ hohem toxischem Potenzial, wie zum Beispiel Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Schwefelwasserstoff oder auch Kohlenstoffmonoxid (CO), im Messsystem Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) keine diskontinuierlichen Standardmessverfahren gibt.

Direkt anzeigende Gasmessgeräte bedienen sich unterschiedlichster Mess- und Detektionsverfahren. Neben transportablen stationären Geräten, die mit Infrarot-, Chemilumineszenz- oder UV-Detektoren ausgerüstet sind, kommen auch elektrochemische Gassensoren personengetragen zum Einsatz. Da diese jedoch als Warngeräte konzipiert werden, sind bei Arbeitsplatzmessungen erhöhte Anforderungen an die Messgenauigkeit im Messbereich der Gefahrstoffmessung und an die Zuverlässigkeit sowie Funktionsüberwachung zu stellen [1]. Neben den allgemeinen Leistungsanforderungen der DIN EN 482 [2] an Messverfahren gibt es zusätzliche Anforderungen für direkt anzeigende Messgeräte, die für die direkte Detektion und Konzentrationsmessung toxischer Gase und Dämpfe am Arbeitsplatz eingesetzt werden. Diese werden in der 2015 überarbeiteten Normenreihe DIN EN 45544 (Teile 1 bis 4)

Anastasia Gluschko, B. Sc.,

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

[5] beschrieben. Das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) verwendet sie als Grundlage für die Beurteilung solcher Messgeräte, um Empfehlungen für die Handhabung im Messbetrieb aufzustellen.

2 Anforderungen der DIN EN 45544

Teil 1 der Normenreihe DIN EN 45544 (DIN EN 45544-1) konkretisiert "Allgemeine Anforderungen und Prüfverfahren". Neben geänderten Begriffen und Definitionen wurde ein ausführlicher Abschnitt zur Berechnung der relativen erweiterten Messunsicherheit und des Messbereichsanfangs – basierend auf der aktuellen Version der DIN EN 482 – überarbeitet. Des Weiteren wurden bei den allgemeinen Anforderungen ein neuer Abschnitt zu Steuereinheiten und Geräten, die Software und/oder Digitaltechnik nutzen, ergänzt und entsprechende Prüfverfahren aufgenommen. Die Prüfverfahren und -bedingungen wurden an die Normen DIN EN 50104 [4] und DIN EN 60079-29-1 [5] angepasst; diese enthalten Anforderungen und Prüfverfahren für Messgeräte zur Detektion und Messung von Sauerstoff und brennbaren Gasen.

Für die Berechnung der Messunsicherheit werden nur die Beträge der Anforderungen einbezogen, die einen Einfluss auf das Messergebnis haben. Dazu gehören:

- Messung der Abweichung,
- Temperatur,
- Druck,
- Feuchte,
- Strömungsgeschwindigkeit,
- Durchflussrate,
- Entnahmesonde,
- Kalibriervorrichtung für den Feldeinsatz,
- längerer Betrieb mit Prüfgas,
- Gebrauchslage,
- Batteriekapazität,
- Schwankungen der Energieversorgung,
- Stabilität,

Nicht einbezogen werden u. a. Anforderungen wie z. B. die Lagerung des ausgeschalteten Gerätes, Schwingungen, Fallprüfung oder eingestellte Alarmschwellen. Die Unsicherheitsbeträge u_n werden entsprechend Gl. (1) aufsummiert.

$$u_{\text{Total}} = \sqrt{\left(u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2\right)}$$
 (1)

Unter Verwendung eines Erweiterungsfaktors wird die relative erweiterte Unsicherheit U nach Gl. (2) berechnet.

$$U = 2 \times u_{\text{Total}} \tag{2}$$

Soll ein Messgerät für Messungen zum Vergleich mit Arbeitsplatzgrenzwerten oder für Kontrollmessungen eingesetzt werden, muss die relative erweiterte Messunsicherheit im Messbereich vom 0,1-fachen bis unter dem 0,5-fachen Grenzwert weniger als 50 % betragen und in einem Messbereich vom 0,5-fachen bis zum 2-fachen Grenzwert weniger als 30 % betragen.

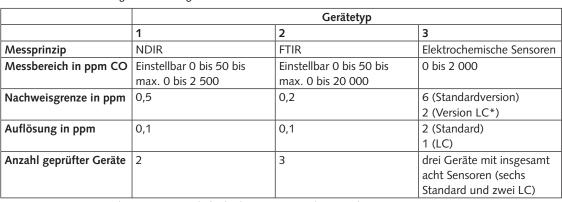
3 Vorgehensweise im IFA

Das IFA führt bei der Erprobung direkt anzeigender Messgeräte Vergleichsmessungen in Anlehnung an diese Norm an der Prüfgasstrecke des Gasmesslabors durch. Das Prüfgas wird dynamisch mittels kontinuierlicher Injektion eines Reingases oder eines Prüfgasgemisches mit bekannter Konzentration als Beimischung zu einem Grundgasstrom, wie es schematisch in Bild 1 dargestellt ist, hergestellt. Bei verschiedenen Konzentrationen werden die Abweichung zum Sollwert ermittelt und die mit der Messung der Abweichungen verbundene Messunsicherheit $u_{\rm deviation}$ bestimmt. Diese setzt sich aus einem zufälligen und einem nicht zufälligen Anteil zusammen und kann nach den Gl. (3) bis (5) berechnet werden:

Unsicherheit des zufälligen Anteils der wiederholten Messungen $u_{\rm rdev}$:

$$u_{\text{rdev}} = \left(\sqrt{\sum_{i=1}^{n} \frac{\left(x_{i} - \overline{x}\right)^{2}}{n - 1}}\right) \times \frac{100}{x_{\text{ref}}}$$
 (3)

Tabelle 1. Übersicht über die getesteten Messgeräte.



^{*} LC = Low Concentration, diese Sensorversion befand sich zum Testzeitpunkt in Erprobung.

Dynamische Prüfgasherstellung

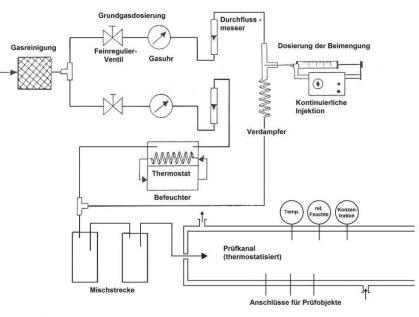


Bild 1. Prüfgasstrecke im Gasmesslabor des IFA (schematisch).

mit

 \bar{x}

 x_i = wiederholte Messungen

= Mittelwert der wiederholten Messungen

bei der Prüfgaskonzentration

 x_{ref} = Prüfgaskonzentration

a = Anzahl der wiederholten Messungen bei der Prüfgaskonzentration

Unsicherheit des nicht zufälligen Anteils der wiederholten Messungen $u_{\rm nrdev}$:

$$u_{\rm nrdev} = \sqrt{\left(\frac{\left|\overline{x} - x_{\rm ref}\right|}{x_{\rm ref} \times \sqrt{5}} \times 100\right)^2 + \left(\frac{x_{\rm res}}{2 \times x_{\rm ref} \times \sqrt{5}} \times 100\right)^2} \tag{4}$$

mit

 $x_{\rm res}$ = Auflösung des Messgerätes

Mit der Messung der Abweichungen verbundene Messunsicherheit $u_{\mathrm{deviation}}$:

$$u_{\rm deviation} = \sqrt{u_{\rm rdev}^2 + u_{\rm nrdev}^2} \tag{5}$$

Des Weiteren werden der Messbereichsanfang bestimmt, die Stabilität der Kalibrierung untersucht und die Nachweisund Bestimmungsgrenzen überprüft. Da für den Test des Temperatur- und Feuchteeinflusses das gesamte Messgerät temperiert werden müsste und die meisten Geräte aufgrund ihrer Größe nicht in den Prüfkanal passen, kann diese Anforderung nur zum Teil an der Prüfgasstrecke des IFA geprüft werden. Viele der im Arbeitsschutz verwendeten Messgeräte stammen aus der Emissionsmesstechnik und wurden nach Emissionsnormen, wie z. B. der Norm DIN EN 15267-3 [6], geprüft und zertifiziert. Da ein Teil der Anforderungen – beispielsweise der Einfluss von Temperatur, Druck, Durchfluss, Energieversorgung und die Stabilität identisch sind mit denen der DIN EN 45544, können die Ergebnisse von Eignungsprüfungen nach dieser Norm zur Bewertung der Messgeräte herangezogen werden. Bevor es schließlich zu einer Empfehlung eines direkt anzeigenden Messgerätes im MGU kommt, werden die Erfahrungen in der Praxisanwendung durch die Messtechnischen Dienste der Unfallversicherungsträger mit einbezogen.

3.1 Beispiel Kohlenstoffmonoxid-Messgeräte

Nach dieser Vorgehensweise wurden drei verschiedene Messgerätetypen (Tabelle 1) für die Messung von Kohlenstoffmonoxid (CO) getestet mit dem Ziel, die Verfahren in der Reihe der DGUV Informationen 213-5XX (ehemals BGI 505) "Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Analyseverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen" zu veröffentlichen. In insgesamt drei Versuchsreihen wurden Vergleichsmessungen mit den verschiedenen Gerätetypen durchgeführt, wobei die FTIR-Geräte (FTIR: Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer) nur in der ersten Versuchsreihe für eine Vergleichsmessung leihweise zur Verfügung standen. Gemessen wurden die Abweichungen bei verschiedenen CO-Konzentrationen, die stufenweise erhöht und abgesenkt wurden, zwischen dem 0,1- bis zum 2-Fachen des Arbeitsplatzgrenzwertes von 30 ppm CO (Bild 2). Um alle Messbereiche der Geräte abzudecken, wurden zusätzlich Abweichungen bei 300 und 1 000 ppm gemessen. Um die Stabilität der Kalibrierung überprüfen zu können, wurden die Messgeräte vor Beginn der ersten Mes-

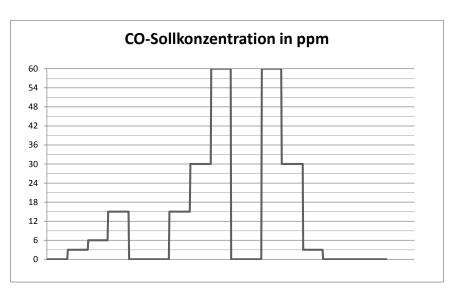


Bild 2. Verlauf der Sollkonzentration von CO in ppm für die Vergleichsmessungen.

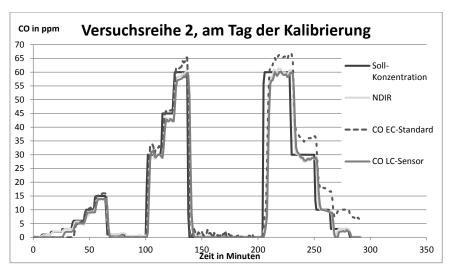


Bild 3. Vergleich der Messwerte für CO am Tag der Kalibrierung (Sollwert und verschiedene Messgeräte).

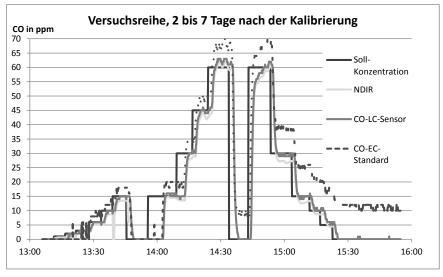


Bild 4. Vergleich der Messwerte für CO zwei bis sieben Tage nach der Kalibrierung (Sollwert und verschiedene Messgeräte).

Tabelle 2. Ergebnisse CO-Vergleichsmessung, Versuchsreihe 1 – Messung 1, am Tag der Kalibrierung. Hellgrau hinterlegt: Abweichung zwischen 10 und 20 %, dunkelgrau hinterlegt: Abweichung > 20 %.

Messgeräte		Kohlenstoffmonoxid-Konzentration in ppm (ml/m³)															
Soll- Konzentration	0	3	6	10	15	0	30	45	60	0	60	30	10	3	0	300	1000
NDIR 1	-0,3	2,6	5,4	9,1	13,6	0,2	29,5	42,7	60,3	0,0	60,1	28,3	9,0	2,6	-0,1	327	1160
NDIR 2	0,0	3,2	6,1	9,8	14,2	0,5	29,7	41,9	58,4	0,1	58,3	28,2	9,9	3,1	0,1	315	1013
FTIR 1	0	2,7	5,8	9,9	15,0	0,0	30,2	44,7	58,9	0,0	59,4	29,0	9,6	2,2	0,0	_	_
FTIR 2	0,0	2,8	6,3	10,7	15,1	0,0	29,9	41,2	58,1	0,0	56,7	28,0	10,5	2,9	0,0	_	_
FTIR 3	0,0	2,1	5,5	9,9	15,1	0,0	31,6	43,6	58,2	0,0	58,7	31,1	11,0	3,3	0,0	_	_
EC-Gerät 1 Standard- Sensor 1	0	0	0	10	14	0	32	46	66	0	66	36	16	8	0/6	300	1010
EC-Gerät 1 Standard- Sensor 2	0	0	6	10	16	0	32	46	66	0	66	36	18	10	8	304	1030
EC-Gerät 1 Standard- Sensor 3 (Kombi mit H ₂ S)	0	0	0	10	16	0	32	46	66	0	66	32	10	0	0	152	845
EC-Gerät 2 LC-Sensor 1	0	2	5	9	14	0	30	43	60	0	60	28	9	2	0	284	995
EC-Gerät 2 Standard- Sensor 4	0	0	0	10	14	0	30	42	58	0	60	28	10	0	0	282	985
EC-Gerät 3 Standard- Sensor 5	0	0	8	12	16	0	34	46	66	0	66	34	14	8	0	308	1040
EC-Gerät 3 LC-Sensor 2	0	2/3	6	9	14	0	30	43	60	0	60	29	9	3	0	294	1000
EC-Gerät 3 Standard- Sensor 6	0	0	0	8	12	0	30	42	60	0	60	28	8	0	0	304	1050

Tabelle 3. Mit der Messung der Abweichungen verbundene Messunsicherheit $u_{\rm deviation}$ für die NDIR- und FTIR-Messgeräte.

CO-Konzentration in ppm	NDIR-Messgerät	FTIR-Messgerät
	Abweichung in %	Abweichung in %
3	< 14	< 5
15	< 3	< 5 (bei 10 ppm CO)
30	< 2	< 4
60	< 1	< 4
300	< 2	Nicht ermittelt
1000	< 4	Nicht ermittelt

sung innerhalb einer Versuchsreihe mit Prüfgas kalibriert und die darauffolgenden Messungen nach ein bis drei Tagen und nach ein bis zwei Wochen ohne erneute Kalibrierung vorgenommen.

3.2 Ergebnisse

In allen drei Versuchsreihen fielen die Ergebnisse sehr ähnlich aus. Die NDIR- und FTIR-Messgeräte (NDIR: nicht dispersiver Infrarotsensor) stimmen bis auf je eine Ausnahme sehr gut mit den vorgegebenen Soll-Konzentrationen überein; die Abweichungen betragen weniger als 10 %. Bei den Messgeräten, die mit den Standard-elektro-

chemischen (EC) Sensoren ausgestattet sind, liegen die Abweichungen zwischen 10 und 20 % und zum Teil > 20 %. Bei zwei der Standard-EC-Sensoren kam es trotz vorheriger Kalibrierung bei jeder Messung mit stufenweiser Erhöhung und Absenkung der Konzentration zu einem Nullpunktdrift, der auch nach mehr als einer Stunde an reiner Luft immer noch bestand. Die beiden LC-Sensoren (LC: low concentration) hingegen treffen die Soll-Kon-

zentrationen ähnlich gut wie die NDIR- und FTIR-Messgeräte; die Abweichungen betragen weniger als 10 %. Tabelle 2 fasst die Ergebnisse der ersten Messung der Versuchsreihe 1 zusammen. Die zweite und dritte Messung der Versuchsreihe 1, nach einem Tag und zwei Wochen nach der Kalibrierung, fallen nahezu identisch zur ersten Messung aus: keine Veränderung der Abweichungen bei den NDIR-Messgeräten und Abweichungen in derselben Größenordnung und bei denselben EC-Sensoren wie in der ersten Messung. Die Bilder 3 und 4 zeigen exemplarisch für alle Versuchsreihen je einen der Gerätetypen im Konzen-

Prüfgröße	NDIR-Messgerät Unsicherheit in %	FTIR-Messgerät Unsicherheit in %
Messung der Abweichung	2,0	3,9
Abweichung am Nullpunkt	0,2	0,1
Querempfindlichkeiten	2,9	0,8
Temperatur	0,3	0,3
Druck	0	0,4
Feuchte	0	0
Durchflussrate	0	1,6
Linearität	0,3	0,7
Schwankung der Energieversorgung	0	0,2
Stabilität	2,5	1,2
Kombinierte Standardunsicherheit in % (u_{Total})	4,3	4,5
Relativ erweiterte Messunsicherheit in % ($U = 2 \times u_{Total}$)	8,6	9,0

trations-Zeit-Profil am Tag der Kalibrierung und eine Woche nach der Kalibrierung der Versuchsreihen 2.

Da es bei den elektrochemischen Sensoren mit Ausnahme der LC-Versionen mehrfach zu größeren Abweichungen > 20 % und immer wieder zu Nullpunktverschiebungen kam, werden vorerst nur die NDIR- und FTIR-Messgeräte in die Reihe der anerkannten Messverfahren der Unfallversicherungsträger aufgenommen. Hierfür wurde Anschluss an die Vergleichsmessungen die erweiterte Messunsicherheit in Anlehnung an DIN EN 45544 berechnet, unter Einbeziehung der Ergebnisse aus den Emissionsnormzertifikaten [7; 8]. Die mit der Messung der Abweichung verbundene Messunsicherheit liegt bei beiden Messgerätetypen zwischen 1 und 14 % (Tabelle 3). Die erweiterte Messunsicherheit bei 30 ppm CO im kleinsten Messbereich beträgt für beide Gerätetypen ca. 9 %. Tabelle 4 zeigt, welche Faktoren in die Berechnung eingeflossen sind.

4 Fazit

Direkt anzeigende Messgeräte werden zur Beurteilung der Exposition von Beschäftigten gegenüber gesundheitsschädlichen Arbeitsstoffen an Arbeitsplätzen eingesetzt, wenn es darum geht, zeitliche Konzentrationsverläufe und Expositionsspitzen zu beurteilen. Sie eignen sich ideal zum Aufspüren von Emissionsquellen und Leckagen. Neben den Vorteilen dieser Messgeräte gegenüber indirekten Verfahren sind jedoch auch Grenzen und Nachteile zu beachten, wie es die Vergleichsmessungen der CO-Messgeräte gezeigt haben. Aufgrund von Querempfindlichkeiten und mangelnder Selektivität eignen sich nicht alle auf dem Markt erhältlichen Messgeräte und Verfahren gleich gut für bestimmte Messaufgaben, wie z. B. für den Vergleich mit Arbeitsplatzgrenzwerten. Probleme bereiten auch eine häufig nicht ausreichende Messgenauigkeit oder zu hohe Bestimmungsgrenzen. Selbst unter Laborbedingungen und nach vorheriger Kalibrierung kann es durchaus zu höheren Abweichungen und einem Nullpunktdrift nach Durchführung der Messung kommen. An realen Arbeitsplätzen sind die Bedingungen meist unbeständiger und Störungen wie die Schwankungen von Temperatur, Luftfeuchte, Luftdruck und Strömungsänderungen in der Luft beeinflussen die Ergebnisse zusätzlich.

Deswegen ist beim Einsatz direkt anzeigender Messgeräte zum Erhalt repräsentativer Messergebnisse eine genaue Informationsbeschaffung zu möglichen Gefahrstoffen, zum erwarteten Konzentrationsbereich und zu Störkomponenten erforderlich. Eine Funktionsprüfung und ggf. Justierung vor Ort mit geeignetem Prüfgas vor und nach jeder Messung ist zu empfehlen. Es sollten nur Geräte mit entsprechender Eignungsprüfung (Selektivität, Ansprechzeit, Messunsicherheit, Querempfindlichkeiten) eingesetzt werden.

Literatur

- [1] Vossen, K.: Elektrochemische Gassensoren (Kennzahl 9070).
 In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 3. Lfg.
 XII/2014. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung
 (DGUV), Berlin. Erich Schmidt, Berlin 1989 Losebl.-Ausg.
 www.ifa-arbeitsmappedigital.de/9070
- [2] DIN EN 482: Exposition am Arbeitsplatz Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe. Berlin: Beuth 2012.
- [3] DIN EN 45544: Arbeitsplatzatmosphäre Elektrische Geräte für die direkte Detektion und direkte Konzentrationsmessung toxischer Gase und Dämpfe. Berlin: Beuth 2015.
- [4] DIN EN 50104: Elektrische Geräte für die Detektion und Messung von Sauerstoff Anforderungen an das Betriebsverhalten und Prüfverfahren. Berlin: Beuth 2010.
- [5] DIN EN 60079-29-1: Explosionsfähige Atmosphäre Teil 29-1: Gasmessgeräte – Anforderungen an das Betriebsverhalten von Geräten für die Messung brennbarer Gase. Berlin: Beuth 2011.
- [6] DIN EN 15267-3: Luftbeschaffenheit Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen Teil 3: Mindestanforderungen und Prüfprozeduren für automatische Messeinrichtungen zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen, Berlin: Beuth 2007.
- [7] TÜV-Zertifikat für das MLT 4, MLT 3, MLT 2 der Baureihe NGA 2000 Prüfbericht 936/806017. Oktober 2005. www. emersonprocess.com
- [8] Eignungsprüfungsbericht TÜV Rheinland für Gasmet CEMSII, Zertifikat 0000001013_01 vom 17. August 2012.