

Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoffmonoxid

Von den Unfallversicherungsträgern
anerkannte Messverfahren zur Feststellung
der Konzentrationen krebserzeugender,
keimzellmutagener oder reproduktionstoxi-
scher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

Impressum

Herausgeber:
Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Tel.: 030 288763800
Fax: 030 288763808
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de

Arbeitsgruppe Analytik

im Sachgebiet „Gefahrstoffe“,
Fachbereich „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV

Korrespondenzadresse

Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie
Prävention – Kompetenz-Center Gefahrstoffe und biologische Arbeitsstoffe
Gefahrstoffe, Biostoffe, Analytik
Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg
E-Mail: analytik@bgrci.de

Ausgabe Oktober 2017

DGUV Information 213-584 zu beziehen bei Ihrem zuständigen Unfallversicherungsträger
oder unter www.dguv.de/publikationen

Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoffmonoxid

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Messverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

Verfahren 01 (Seite 5)

Direktanzeigende, kontinuierliche Konzentrationsmessung von Kohlenstoffmonoxid mit einem nicht dispersiven Infrarot-Absorptionsfotometer (NDIR)

Kohlenstoffmonoxid – 01 – NDIR
(erstellt: März 2017)

Verfahren 02 (Seite 20)

Direktanzeigende, kontinuierliche Konzentrationsmessung von Kohlenstoffmonoxid mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR)

Kohlenstoffmonoxid – 02 – FTIR
(erstellt: März 2017)

Hinweis zur Detektion von Kohlenstoffmonoxid mit Hilfe eines elektrochemischen Gassensors in einem kontinuierlich messenden Mess- und Warngerät (Seite 35)

Teil dieses Verfahrens sind die im „Allgemeinen Teil“ (DGUV Information 213-500) beschriebenen Anforderungen und Grundsätze.

Die Verfahren wurden bis 1998 unter der Nummer ZH 1/120.xx und von 1999 bis 2014 unter der Nummer BGI 505-xx bzw. BGI/GUV-I 505.x veröffentlicht.

Eine Übersicht über die aktuellen und zurückgezogenen Analyseverfahren der DGUV Information 213-500-Reihe finden Sie als Download unter <http://analytik.bgrci.de>

Verfahren 01

Direktanzeigende, kontinuierliche Konzentrationsmessung von Kohlenstoffmonoxid mit einem nicht dispersiven Infrarot-Absorptionsfotometer (NDIR)

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoffmonoxid in Arbeitsbereichen.

Name	Synonyme	CAS-Nummer	Summenformel	Molmasse
Kohlenstoffmonoxid	Kohlenoxid Kohlenmonoxid	630-08-0	CO	28,01g/mol

Es sind personenbezogene und ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzfassung	7
1 Geräte und Kalibriergase	9
1.1 Geräte	9
1.2 Kalibriergase	9
2 Funktionsweise	10
3 Durchführung der Messung	11
3.1 Vorbereitung des Messgerätes im Labor	11
3.2 Inbetriebnahme des NDIR-Messgerätes	12
3.3 Durchführung der Kohlenstoffmonoxid-Messung	13
4 Auswertung	14
5 Beurteilung des Verfahrens	15
5.1 Messunsicherheit	15
5.2 Bestimmungsgrenze	17
5.3 Selektivität	17
6 Literatur	18

Kurzfassung

Mit dem NDIR-Verfahren wird die Kohlenstoffmonoxid-Konzentration im Arbeitsbereich direktanzeigend, kontinuierlich registrierend und mit hoher zeitlicher Auflösung gemessen. Es kommen nur transportable, elektrisch betriebene Gasmessgeräte mit integrierter Probenluftansaugung mittels Messgasförderpumpe und Ansaugschlauch und vorgeschaltetem Partikelfilter im Atembereich zum Einsatz. Die Geräte können, wenn vorab eingestellte Alarmschwellen überschritten werden, Warnsignale geben und Messergebnisse über einen größeren Zeitraum speichern.

- Messprinzip:** Die Probeluft wird mit Hilfe einer internen Probenahmepumpe zur Messküvette geleitet. Infrarotaktive Gase wie Kohlenstoffmonoxid absorbieren elektromagnetische Strahlung in einem für sie spezifischen Wellenlängenbereich. Das Signal wird bei einer Wellenlänge von 4700 nm im IR-Spektrum gemessen und die Konzentration von Kohlenstoffmonoxid ermittelt.
- Technische Daten:** Exemplarisch angegeben für NGA 2000 Gasanalysator der Fa. Emerson Process Management, 63594 Hasselroth.
- Messbereich:** Von 0 – 100 ppm CO bzw. 0 – 2500 ppm CO; mit Möglichkeit, den Messbereich automatisch umschalten zu lassen.
- Bestimmungsgrenze:** Die Bestimmungsgrenze für Kohlenstoffmonoxid beträgt 1,6 ppm im Messbereich von 0 – 100 ppm.
- Selektivität:** Das Messverfahren ist für Kohlenstoffmonoxid bis auf wenige Ausnahmen selektiv. Bevor dieses Verfahren zum Einsatz kommt, muss sichergestellt sein, dass wesentliche Querempfindlichkeiten gegenüber anderen möglichen Stoffen in der Luft des zu überwachenden Arbeitsbereiches ausgeschlossen werden können.
- Ansprechzeit (t_{90}):** < 30 Sekunden ab Gaseingang des Analysators; längere Probenahmleitungen können die Ansprechzeiten erhöhen.
- Nullpunktdrift:** \leq 2 % vom Messbereichsendwert pro Woche (Druck und Temperatur konstant).

- Empfindlichkeitsdrift:** $\leq 0,5\%$ vom Messbereichsendwert pro Woche (Druck und Temperatur konstant).
- Vorgaben zum Messgas:** Temperatur: 0 – 55 °C Probenahmestrom, je nach Gerät herstellereitig voreingestellt, im Bereich von 0,5 – 2,0 L/min.
- Vorteile:** Geeignet für Messungen am Arbeitsplatz über längere Zeiträume (z. B. 8-h-Schichtmittelwerte), aber auch Kurzzeitmessungen; die aktuelle Konzentration kann jederzeit abgelesen werden.
- Nachteile:** Relativ hoher apparativer Aufwand am Messort: Netzanschluss notwendig; Überprüfung der Kalibrierung mit Prüfgasen; Einlaufzeit zur Gerätestabilisierung bis zu einer Stunde im kleinsten Messbereich; nur stationäre Probenahme; keine Messungen im Ex-Bereich. Die Verwendung des Analogausgangs kann bei automatischer Messbereichsumstellung zu Fehlern in der Messdatenerfassung führen.

1 Geräte und Kalibriergase

1.1 Geräte

- NDIR-Gasmessgerät mit Partikelfilter (Porenweite 2 µm) zur Konzentrationsmessung von Kohlenstoffmonoxid mit verschiedenen Messbereichen von 0 – 100 ppm CO bzw. 0 – 2500 ppm CO einschließlich interner Messgaspumpe und externer Messdatenerfassung (abhängig von der Applikation beim Anwender), z. B. NGA 2000 Gasanalysator der Fa. Emerson Process Management.
- Datenerfassung z. B. Almemo Datenlogger 2290-8 mit Speicherchip der Fa. Ahlborn Mess- und Regelungstechnik, 83607 Holzkirchen, mit entsprechendem Zubehör für den Spannungseingang und die Datenverarbeitung.
- Volumenstromanzeiger zur Kontrolle der Messgasförderung und der Kalibriergase (wenn nicht im NDIR-Gerät integriert).
- Verdünnungssystem zur Herstellung verschiedener Prüfgaskonzentrationen, z. B. Gaslab der Fa. Breitfuss Messtechnik, 27243 Harpstedt.
- Stoppuhr zur Überprüfung der Ansprechzeit im Rahmen der Vorbereitung des Messgerätes im Labor.

1.2 Kalibriergase

- 30 ppm CO in synthetischer Luft; Klasse 1, z. B. Fa. Linde, 82049 Pullach.
- Synthetische Luft (reinst) oder Stickstoff (mindestens 4.5) als Nullgas zur Nullpunkteinstellung, z. B. Fa. Linde.
- Prüfgas mit höherer Konzentration, z. B. 1000 ppm CO in synthetischer Luft; Klasse 1, z. B. Fa. Linde, oder reines CO (3.7) zur Herstellung verschiedener Prüfgaskonzentrationen.

2 Funktionsweise

Infrarotaktive Gase wie Kohlenstoffmonoxid absorbieren elektromagnetische Strahlung in einem für sie spezifischen Wellenlängenbereich. Die Detektion der Kohlenstoffmonoxid-Konzentration in Luft in der Durchflussküvette des NDIR-Fotometers erfolgt beim Absorptionsmaximum von CO bei 4700 nm. Die Messung erfolgt durch Vergleich der Signale einer konzentrationsabhängigen Messküvette und dem Signal, der mit einer konstanten CO-Konzentration gefüllten, verschlossenen Referenzküvette. Letztere enthält je nach Messbereich und Dimensionierung der Messküvette eine definierte Prüfgaszusammensetzung aus Kohlenstoffmonoxid und Stickstoff. Aus den jeweiligen Differenzen der beiden Messsignale wird elektronisch die aktuelle CO-Konzentration berechnet und direkt danach als Messergebnis der CO-Konzentration im Arbeitsbereich angezeigt.

3 Durchführung der Messung

3.1 Vorbereitung des Messgerätes im Labor

Entsprechend den Vorgaben des Herstellers wird nach der Einlaufphase (bis zu einer Stunde) und dem Einschalten der Messgaspumpe das Messgerät mit Nullgas- und Kalibriergas drucklos, wie in Abbildung 1 schematisch dargestellt, beaufschlagt. Es ist sicherzustellen, dass das Kohlenstoffmonoxid sicher abgeführt wird.

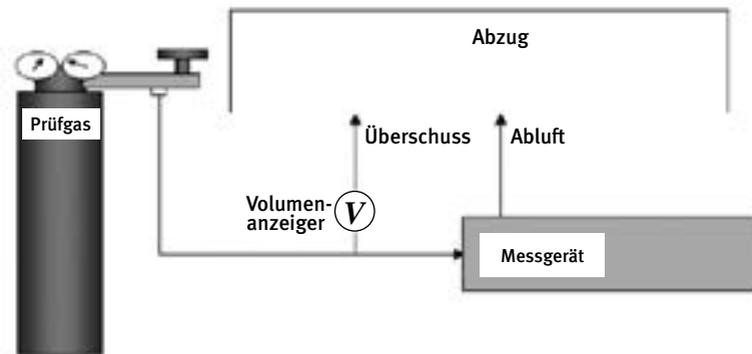


Abb. 1 Aufbau einer drucklosen Kalibrierung

Die Funktionskontrolle und anschließende Justierung des Messgerätes (siehe Abbildung 2) kann nur durch qualifiziertes Fachpersonal durchgeführt werden.

Funktionskontrolle

1. Aufgabe des Nullgases

Überprüfung des Nullpunktes
(Toleranz ± 1 ppm)

2. Aufgabe des Kalibrier gases

Überprüfung des Kalibrierpunktes
(Toleranz ± 1 ppm)

Justierung

3. Wiederholte Nullgasaufgabe

Justierung des Nullpunktes

4. Wiederholte Kalibrier gasaufgabe

Justierung des Kalibrierpunktes
wenn Abweichungen > 1 ppm

Abb. 2 Funktionskontrolle und Justierung

Ergänzend müssen die Ansprechzeiten (t_{90} und t_{10}) mit dem Kalibrier gas höherer Konzentration (Empfehlung 1000 ppm) entsprechend der Toleranzangaben des Geräteherstellers und unter Einbeziehung der für den Messaufbau am Probenahmeort benötigten Länge der Probenahmeleitung einschließlich des verwendeten Partikelfilters am Ende des Probenahmeschlauches ermittelt werden. Nach der Justierung muss überprüft werden, ob die erforderliche Bestimmungsgrenze erreicht werden kann. Alle Ergebnisse der Funktionskontrollen am Gerät inklusive der Rohsignale und der Daten der Justierung müssen dokumentiert werden.

3.2 Inbetriebnahme des NDIR-Messgerätes

Der Aufstellungsort des Gerätes muss den Herstelleranforderungen hinsichtlich der Vibration, Temperatur und Feuchte beim Betrieb des Messgerätes genügen. Vor Einschalten des NDIR-Messgerätes muss eine Sichtkontrolle auf mögliche äußere Beschädigungen oder Verunreinigungen insbesondere am Probelufteingang des Gerätes durchgeführt werden. Nach dem Einschalten führt das Messgerät einen Selbsttest durch. Nach Erreichen der Betriebsbereitschaft muss die Messgaspumpe für die Messung eingeschaltet werden. Das NDIR-Messgerät ist nach der Aufwärm-

und Einlaufphase (Stabilisierungszeit) messbereit, wenn sich die Temperatur auf den vom Hersteller vorgegebenen Wert eingeregelt hat. Dies dauert erfahrungsgemäß bis zu einer Stunde.

3.3 Durchführung der Kohlenstoffmonoxid-Messung

Kontinuierliche Messungen mit dem transportablen NDIR-Gasmessgerät werden stationär im Arbeitsbereich durchgeführt. Die Probenahme erfolgt in Atemhöhe.

Der Datenspeicher des Loggers sollte vor jeder Messung gelöscht bzw. ausgelesen werden. Das Mittelungsintervall muss größer als die t_{90} -Zeit sein. Es muss sichergestellt sein, dass die im Messintervall gewählte Anzahl von CO-Einzelwerten pro Zeiteinheit die mögliche Kapazität des Datenloggers nicht überschreitet.

Sind Querempfindlichkeiten durch bekannte Begleitstoffe (Störkomponenten, siehe Tabelle 4) in der Arbeitsplatzatmosphäre vorhanden, die die CO-Konzentrationsmessung beeinflussen, können gegebenenfalls imprägnierte Sorptionsfilter Abhilfe schaffen.

Wenn die Funktionskontrolle mehr als 2 Tage zurückliegt, muss vor Ort eine erneute Anzeigekontrolle mit Null- und Prüfgas durchgeführt werden. Werden die Kriterien unter Abschnitt 3.1 nicht erfüllt, muss vor einer Messung eine Neujustierung erfolgen.

Die Messung wird durch die Aktivierung des Datenloggers gestartet. Die Betriebsanzeige des Messgerätes muss während der Messung – einschließlich möglicher Fehlermeldungen sowie der Verlauf der Konzentrationswerte für CO – beobachtet werden. Außerdem sollte darauf geachtet werden, dass Konzentrationsmaxima durch den gewählten Messbereich vollständig erfasst werden. Am Ende der Messung wird die Datenerfassung gestoppt und der im Datenlogger gespeicherte CO-Konzentrationsverlauf ausgelesen.

Unmittelbar nach der Messung ist eine erneute Funktionskontrolle mit Null- und Prüfgas durchzuführen. Wird dabei eine Abweichung des Nullpunktes oder der Empfindlichkeit außerhalb des Toleranzbereichs (siehe Kriterien in Abschnitt 3.1) festgestellt, wird empfohlen, die Messung zu verwerfen.

4 Auswertung

Um die Messwerte des Datenspeichers auszulesen, verbindet man den digitalen Ausgang des Datenloggers mit einem PC, auf dem die zugehörige Daten-Auswerte-Software aufgespielt wurde. Die Auswerte-Software sollte in der Lage sein, die Messdaten tabellarisch oder graphisch zeitlich darzustellen. Die ausgelesenen Daten werden unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze mittels Tabellenkalkulationsprogramm (z. B. Microsoft Excel) weiterverarbeitet.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Messunsicherheit

Für das NDIR-Messgerät NGA 2000 von Emerson Process Management wurden unter Berücksichtigung der Herstellerangaben, des TÜV-Eignungszertifikats und unter Einbezug mehrerer Vergleichsmessungen folgende Abweichung unter Standardbedingungen und folgende erweiterte Messunsicherheit in Anlehnung an DIN EN 482 [1] und DIN EN 45544-1 [2] ermittelt:

Tabelle 1: Messung der Abweichungen in verschiedenen Messbereichen nach DIN EN 45544-1 [2]

CO-Konzentration [ppm]	Abweichung [%] (n = 12)
3	< 14
15	< 3
30	< 2
60	< 1
300	< 2
1000	< 4

Tabelle 2: Erweiterte Messunsicherheit unter Einbezug verschiedener Prüfgrößen bei 30 ppm CO in einem Messbereich von 0 – 100 ppm [4]

Prüfgröße	Unsicherheit [%]	Prüfgröße	Unsicherheit [%]
Messung der Abweichung (n = 12)	1,99	Feuchte	nicht feststellbar
Abweichung am Nullpunkt (n = 12)	0,20	Durchflussrate	nicht feststellbar
Querempfindlichkeit (gegenüber CO ₂ 15 Vol.-%)	2,86	Linearität	0,25
Temperatur	0,32	Schwankung der Energieversorgung	nicht feststellbar
Druck	nicht feststellbar	Stabilität	2,50
Kombinierte relative Messunsicherheit [%]			4,31
Erweiterte relative Messunsicherheit [%]			8,62

Der Infrarotdetektor reagiert relativ unempfindlich auf äußere Einflussgrößen wie Temperatur, Luftdruck oder die Anströmgeschwindigkeit. In Tabelle 3 ist die Abweichung der Anzeige bei einer Exposition von 50 ppm Kohlenstoffmonoxid in Abhängigkeit der jeweiligen Einflussgröße dargestellt. Der Drift über 24 Stunden liegt bei 0,2 ppm.

Tabelle 3: Änderung des Anzeigewerts durch äußere Einflussgrößen [5]

Einflussgröße	Abweichung der Anzeige:
Temperatur pro 10 K	Nullpunkt: < 0,5 ppm Empfindlichkeit: < 0,5 ppm
Luftdruck	kompensiert
Langzeitverhalten (Drift) innerhalb von 24 Stunden (im Vergleich zum Anfangswert)	Nullpunkt: < 0,2 ppm Empfindlichkeit: < 0,2 ppm

5.2 Bestimmungsgrenze

Für die gewählte Gerätekombination aus NDIR-Typ der Fa. Emerson Process Management, der Größe der Messküvette, des Probenvolumenstroms und der Probenschlauchlänge ergibt sich aus der Kalibriergeradenmethode (Kalibrierpunkte bei 0, 3, 6, 8, 10, 15, 30, 45, 60 ppm) in Anlehnung an DIN 32645 [3] eine Nachweisgrenze von 0,5 ppm und eine Bestimmungsgrenze von 1,6 ppm Kohlenstoffmonoxid.

5.3 Selektivität

Bevor dieses Verfahren zum Einsatz kommt, muss sichergestellt sein, dass wesentliche Querempfindlichkeiten (siehe Tabelle 4) gegenüber anderen möglichen Stoffen in der Luft des zu überwachenden Arbeitsbereiches ausgeschlossen werden können. Können Querempfindlichkeiten, die zu falsch-positiven Messergebnissen führen, nicht ausgeschlossen werden, muss das Gesamtsignal als Messsignal für Kohlenstoffmonoxid interpretiert werden. Sind Querempfindlichkeiten bekannt, die zu falsch-negativen Ergebnissen führen, ist ein anderes Messverfahren auszuwählen.

Tabelle 4: Geprüfte Querempfindlichkeiten [4]

Relevante Testkomponente	Testkonzentrationen	Maximale Abweichung CO in ppm
Wasserdampf (90 % relative Feuchte bei 24 °C entspricht ca. 3 Vol.-%)	30 Vol.-%	0,0
Kohlendioxid	15 Vol.-%	1,8
Methan	75 ppm	0,0
Distickstoffmonoxid	11 ppm	0,3
Stickstoffmonoxid	240 ppm	0,0
Stickstoffdioxid	16 ppm	0,0
Ammoniak	28 ppm	-0,2
Schwefeldioxid	376 ppm	0,9
Chlorwasserstoff	33 ppm	0,0

6 Literatur

- [1] DIN EN 482:2015-12
Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe
Beuth Verlag, Berlin 2015

- [2] DIN EN 45544-1:2015-10
Arbeitsplatzatmosphäre – Elektrische Geräte für die direkte Detektion und direkte Konzentrationsmessung toxischer Gase und Dämpfe – Teil 1: Allgemeine Anforderungen und Prüfverfahren
Beuth Verlag, Berlin 2015

- [3] DIN 32645:2008-11
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag, Berlin 2008

- [4] TÜV-Zertifikat für das MLT 4, MLT 3, MLT 2 der Baureihe NGA 2000
Prüfbericht 936/806017/B
Oktober 2005

- [5] Produktdatenblatt NGA 2000 MLT 3, MLT 4
Multikomponenten-Gasanalysator PDS 103-6583.A05
September 2001

Eingereicht durch Anastasia Gluschko, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA).

Erarbeitet und verabschiedet durch die AG Analytik im Sachgebiet „Gefahrstoffe“ des Fachbereichs „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV.

Verfahren 02

Direktanzeigende, kontinuierliche Konzentrationsmessung von Kohlenstoffmonoxid mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR)

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoffmonoxid in Arbeitsbereichen.

Name	Synonyme	CAS-Nummer	Summenformel	Molmasse
Kohlenstoffmonoxid	Kohlenoxid Kohlenmonoxid	630-08-0	CO	28,01g/mol

Es sind personenbezogene und ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	22
1 Geräte und Kalibriergase	24
1.1 Gerät	24
1.2 Null- und Kalibriergase	24
2 Funktionsweise	25
3 Durchführung der Messung	26
3.1 Vorbereitung des Messgerätes im Labor	26
3.2 Inbetriebnahme des FTIR-Messgerätes	27
3.3 Nullpunktjustierung des FTIR-Spektrometers	28
3.4 Durchführung der Messung	28
4 Auswertung	30
5 Beurteilung des Verfahrens	31
5.1 Messunsicherheit	31
5.2 Bestimmungsgrenze	32
5.3 Selektivität	33
6 Literatur	34

Kurzfassung

Mit dem FTIR-Verfahren wird die Kohlenstoffmonoxid-Konzentration im Arbeitsbereich direkt-anzeigend, kontinuierlich registrierend gemessen.

Es kommt ein mobiles Spektrometer mit einer Messgaspumpe und einem externen Computer (PC bzw. PDA) zum Einsatz. Das FTIR-Spektrometer ist in der Lage, die Konzentration von bis zu 50 anderen IR-aktiven Gasen, wie z. B. Kohlenstoffdioxid, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Ammoniak, Schwefeldioxid, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Formaldehyd, Methan sowie von dampfförmig vorliegenden organischen Gasen wie Alkane, Alkene, Aromaten, Alkohole, Ether, Ketone, Säuren, Ester, Amine und halogenhaltige Verbindungen, simultan zu quantifizieren.

- Messprinzip:** Die Probeluft wird mit Hilfe einer internen Probenahmepumpe zur Messküvette geleitet. Infrarotaktive Gase wie auch Kohlenstoffmonoxid absorbieren IR-Strahlung bei spezifischen Wellenlängen. Die Signalmuster im IR-Spektrum werden verglichen und die Konzentration von Kohlenstoffmonoxid und weiteren Gasen in der Probeluft ermittelt. Signalüberlagerungen werden rechnerisch berücksichtigt.
- Technische Daten:** Exemplarisch angegeben für die GASMET FTIR Gasanalysatoren, Fa. Ansyco, 76131 Karlsruhe, DX4015 (Notebook) bzw. DX4040 (Akkubetrieb, PDA (personal digital assistant)).
- Messbereich:** Von 0 – 50 ppm CO bzw. 0 – 20.000 ppm CO; einstellbar.
- Bestimmungsgrenze:** Die Bestimmungsgrenze beträgt 0,29 ppm CO bei einer Messdauer von einer Minute.
- Selektivität:** Das FTIR-Messverfahren ist für Kohlenstoffmonoxid bis auf wenige Ausnahmen selektiv. Bevor dieses Verfahren zum Einsatz kommt, muss sichergestellt sein, dass wesentliche Querempfindlichkeiten gegenüber anderen möglichen Stoffen in der Luft des zu überwachenden Arbeitsbereiches ausgeschlossen werden können.
- Ansprechzeit (t_{90}):** Ca. 20 Sekunden (abhängig von eingestellter Messzeit).
- Nullpunktdrift:** \leq 2 ppm pro Tag.

- Empfindlichkeitsdrift:** Keine (Druck und Temperatur werden kompensiert).
- Vorgaben zum Messgas:** Temperatur: 0 – 55 °C, nicht kondensierend, Probenahmefluss: ca. 2 L/min.
- Vorteile:** Geeignet für Messungen am Arbeitsplatz über längere Zeiträume (z. B. 8-h-Schichtmittelwerte), aber auch für Kurzmessungen; die aktuelle Konzentration wird angezeigt; teilweise Akkubetrieb möglich (maximal 2 Stunden).
- Nachteile:** Relativ hoher apparativer und personeller Aufwand am Messort; teilweise Netzanschluss notwendig; Überprüfung der Kalibrierung mit Prüfgasen; Einlaufzeit zur Gerätestabilisierung bis zu 20 Minuten (bei beheizter Messzelle); nur stationäre Probenahme; keine Messungen im Ex-Bereich.

1 Geräte und Kalibriergase

1.1 Gerät

- FTIR-Gasmessgerät mit Partikelfilter (Porenweite 2 µm) zur Konzentrationsmessung von Kohlenstoffmonoxid und weiteren IR-aktiven Gasen und Dämpfen; Messbereiche von ca. 1 bis zu mehreren 1000 ppm, einschließlich Messgasförderung zur Messküvette und Messdatenerfassung auf einem Computer, z. B. GASMET FTIR DX4015 Gasanalysator, Fa. Ansyco, 76131 Karlsruhe.
- Volumenstromanzeiger zur Kontrolle der Messgasförderung und der Kalibriergase.

1.2 Null- und Kalibriergase

- 30 ppm CO in synthetischer Luft; Klasse 1; z. B. Fa. Linde, 82049 Pullach.
- Stickstoff (mindestens 4.5) als Nullgas zur Nullpunkteinstellung oder andere inerte Gase, die kein Kohlenstoffmonoxid enthalten.

2 Funktionsweise

Infrarotaktive Gase wie auch Kohlenstoffmonoxid absorbieren elektromagnetische Strahlung bei spezifischen Wellenlängen. Jede Gaskomponente besitzt ein charakteristisches IR-Absorptionsspektrum. Breitbandige Strahlung im mittleren IR-Bereich wird durch ein Interferometer und durch die Messzelle zum elektrisch gekühlten Detektor geleitet. Am Detektor wird ein Interferogramm registriert, aus dem über die interne Fourier-Transformationsrechnung das Absorptionsspektrum im Wellenzahlbereich von $900 - 4250 \text{ cm}^{-1}$ errechnet wird.

Das IR-Spektrum wird auf einem externen PC ausgewertet. Dazu werden die Signalmuster im IR-Spektrum mit denjenigen von Referenzspektren verglichen und die Konzentration von Kohlenstoffmonoxid und gegebenenfalls weiteren Gasen in der Probeluft ermittelt. Signalüberlagerungen werden weitgehend rechnerisch berücksichtigt.

3 Durchführung der Messung

3.1 Vorbereitung des Messgerätes im Labor

Entsprechend den Vorgaben des Herstellers wird nach der Einlaufphase das Messgerät mit Nullgas- und Kalibriergas mit geringem Überschuss, wie schematisch in Abbildung 1 dargestellt, beaufschlagt. Es ist sicherzustellen, dass das Kohlenstoffmonoxid sicher abgeführt wird.

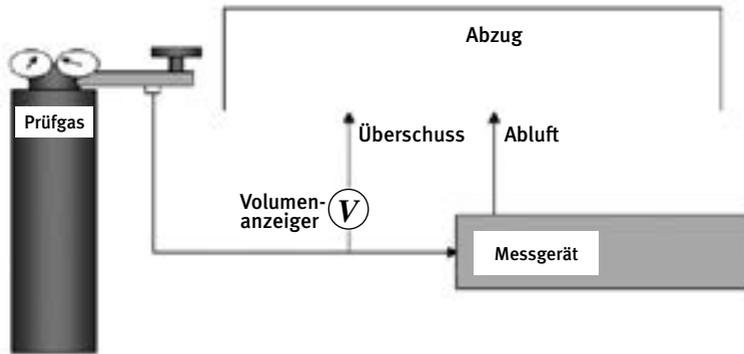


Abb. 1 Aufbau einer drucklosen Kalibrierung

Die Funktionskontrolle und anschließende Justierung des Messgerätes (siehe Abbildung 2) kann nur durch qualifiziertes Fachpersonal durchgeführt werden.

Funktionskontrolle

1. Aufgabe des Nullgases

Überprüfung des Nullpunktes
(Toleranz ± 1 ppm)

2. Aufgabe des Kalibrier gases

Überprüfung des Kalibrierpunktes
(Toleranz ± 1 ppm)

Justierung

3. Wiederholte Nullgasaufgabe

Justierung des Nullpunktes

4. Wiederholte Kalibrier gasaufgabe

Justierung des Kalibrierpunktes
wenn Abweichungen > 1 ppm

Abb. 2 Funktionskontrolle und Justierung

Ergänzend müssen die Ansprechzeiten (t_{90} und t_{10}) mit einem Kalibrier gas höherer Konzentration entsprechend der Toleranzangaben des Geräteherstellers und unter Einbeziehung der für den Messaufbau am Probenahmeort benötigten Länge der Probenahmeleitung einschließlich des verwendeten Partikelfilters am Ende des Probenahmeschlauches ermittelt werden. Alle Ergebnisse der Funktionskontrollen am Gerät inklusive der Rohsignale und der Daten der Justierung müssen mit zeitlichem Bezug dokumentiert werden.

3.2 Inbetriebnahme des FTIR-Messgerätes

Der Aufstellungsort des Gerätes muss den Herstelleranforderungen hinsichtlich der Vibration, Temperatur und Feuchte beim Betrieb des Gerätes genügen. Vor Einschalten des FTIR-Messgerätes muss eine Sichtkontrolle auf mögliche äußere Beschädigungen oder Verunreinigungen insbesondere am Probelufteingang des

Gerätes durchgeführt werden. Das FTIR-Gerät DX4015 ist nach einer Aufwärm- und Einlaufphase (Stabilisierungszeit) von ca. 20 Minuten messbereit, wenn sich die Temperatur auf den vom Hersteller vorgegebenen Wert eingeregelt hat. Der Messgasschlauch mit Partikelfilter wird angeschlossen. Die Bedienung des Messgerätes erfolgt über einen PC, worüber auch Mess- und Datenspeicherungsintervalle eingestellt werden.

3.3 Nullpunktjustierung des FTIR-Spektrometers

Vor jeder Messung ist eine Nullpunktjustierung notwendig. Dazu wird das Nullgas am Nullgaseingang angeschlossen und nach der Einlaufphase des Analysators die Messzelle für 3 – 4 Minuten mit Nullgas gespült (ca. 4 L/min). Dann wird die Nullmessung gestartet. Die Messzeit für die Aufnahme des Nullspektrums beträgt mindestens 3 Minuten.

3.4 Durchführung der Messung

Kontinuierliche Messungen mit dem transportablen FTIR-Gasmessgerät werden stationär im Arbeitsbereich durchgeführt. Die Probenahme erfolgt in Atemhöhe.

Wenn die Funktionskontrolle mehr als 2 Tage zurückliegt, muss vor Ort eine erneute Prüfung mit Prüfgas nach der Stabilisierung des Gerätes durchgeführt werden. Werden die Kriterien unter Abschnitt 3.1 nicht erfüllt, muss vor einer Messung eine Neujustierung erfolgen.

Zunächst sind weitere IR-aktive Komponenten festzulegen, die sich in der vorhandenen Messluft befinden und Querempfindlichkeiten erzeugen können. Dazu gehören mindestens Kohlenstoffdioxid, Distickstoffmonoxid und Wasser. Die Referenzspektren müssen in dem zu erwartenden Konzentrationsbereich der Proben aufgezeichnet worden sein, diese können aus der Spektrenbibliothek z. B. des Herstellers entnommen werden. Außerdem wird die Messzeit unter Berücksichtigung der t_{90} -Zeit für die Messspektren vorgegeben (zwischen 20 und 60 Sekunden), die Messgaspumpe und die Datenspeicherung für Spektren und Messwerte aktiviert und die Messung gestartet.

Unmittelbar nach der Messung ist eine erneute Funktionskontrolle mit Null- und Prüfgas durchzuführen. Wird dabei eine Abweichung des Nullpunktes oder der Empfindlichkeit außerhalb des Toleranzbereichs (siehe Kriterien in Abschnitt 3.1) festgestellt, wird empfohlen, die Messung zu verwerfen.

4 Auswertung

Am PC werden die Konzentrationen nach jedem Messzyklus angezeigt und in einer ASCII-Tabelle gespeichert. Zusätzlich werden die Konzentrationsverläufe als Trendkurven angezeigt.

Die oben genannten Querempfindlichkeiten werden automatisch abgezogen. Weist das ausgewertete CO-Spektrum zusätzliche Banden im zur Auswertung herangezogenen Wellenzahlenbereich im Vergleich zum Referenzspektrum auf, so wird eine Warnung ausgegeben. Weitere Referenzspektren müssen mit einbezogen werden, bis alle Störungen berücksichtigt sind.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Messunsicherheit

Für das GASMET FTIR DX 4015 wurde unter Berücksichtigung der Herstellerangaben und des TÜV-Eignungszertifikats, unter Einbezug von Vergleichsmessungen folgende Abweichung unter Standardbedingungen und folgende erweiterte Messunsicherheit in Anlehnung an DIN EN 482 [1] und DIN EN 45544-1 [2] ermittelt:

Tabelle 1: Messung der Abweichungen in verschiedenen Messbereichen nach DIN EN 45544-1 [2]

CO-Konzentration [ppm]	Abweichung [%] (n = 12)
3	< 5
10	< 5
30	< 4
60	< 4

Tabelle 2: Erweiterte Messunsicherheit unter Einbezug verschiedener Prüfgrößen bei 30 ppm CO [3]

Prüfgröße	Unsicherheit [%]	Prüfgröße	Unsicherheit [%]
Messung der Abweichung (n = 12)	3,90	Durchflussrate	1,58
Abweichung am Nullpunkt (n = 12)	0,10	Strömungsgeschwindigkeit	Nicht feststellbar
Querempfindlichkeiten	0,80	Linearität	0,68
Temperatur	0,30	Schwankung der Energieversorgung	0,16
Druck	0,42	Stabilität	1,17
Feuchte	Nicht feststellbar		
Kombinierte relative Messunsicherheit [%]			4,53
Erweiterte relative Messunsicherheit [%]			9,05

Die Temperatur und der Luftdruck werden gemessen und Abweichungen kompensiert. Deshalb ist die Messmethode unempfindlich gegen diese Einflussgrößen wie auch unabhängig von der Anströmgeschwindigkeit.

5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenzen wurden in Anlehnung an die DIN 32645 [3] nach der Schnellschätzung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze aus zwölf Leerwertproben ermittelt. Für eine Messdauer von einer Minute ergab sich eine Nachweisgrenze von 0,09 ppm und eine Bestimmungsgrenze von 0,29 ppm, bei einer Messdauer von 20 Sekunden betrug die Nachweisgrenze 0,12 ppm und die Bestimmungsgrenze 0,41 ppm.

5.3 Selektivität

In Tabelle 3 sind Werte für Querempfindlichkeiten für die FTIR-Gasanalytoren bei der CO-Messung angegeben.

Tabelle 3: Querempfindlichkeiten [3]

Relevante Messkomponenten	Testkonzentrationen	Maximale Abweichung CO in [ppm]
Wasserdampf (90% relative Feuchte bei 24 °C entspricht ca. 3 Vol.-%)	20 Vol.-%	0,4
Kohlenstoffdioxid	18 Vol.-%	0,4
Distickstoffmonoxid	70 ppm	0,7
Stickstoffmonoxid	140 ppm	0,4
Stickstoffdioxid	140 ppm	0,4
Ammoniak	12 ppm	0,5
Schwefeldioxid	50 ppm	0,4
Methan	100 ppm	0,4

6 Literatur

- [1] DIN EN 482:2015-12
Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe
Beuth Verlag, Berlin 2015

- [2] DIN EN 45544-1:2015-10
Arbeitsplatzatmosphäre – Elektrische Geräte für die direkte Detektion und direkte Konzentrationsmessung toxischer Gase und Dämpfe – Teil 1: Allgemeine Anforderungen und Prüfverfahren
Beuth Verlag, Berlin 2015

- [3] DIN 32645:2008-11
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag, Berlin 2008

Eingereicht durch Anastasia Gluschko, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), und Robert Befurt, ANSYCO analytische Systeme und Komponenten GmbH

Erarbeitet und verabschiedet durch die AG Analytik im Sachgebiet „Gefahrstoffe“ des Fachbereichs „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV.

Hinweis zur Detektion von Kohlenstoffmonoxid mit Hilfe eines elektrochemischen Gassensors in einem kontinuierlich messenden Mess- und Warngerät

Elektrochemische Gassensoren sind für den Einsatz in Warngeräten konzipiert. Bei Arbeitsplatzmessungen werden jedoch erhöhte Anforderungen an die Messgenauigkeit im Messbereich der Gefahrstoffmessung wie auch an die Zuverlässigkeit und Funktionsüberwachung gestellt. Hierbei dürfen nur solche Messverfahren und Messgeräte eingesetzt werden, die den Leistungsanforderungen (Eindeutigkeit, Selektivität, Messbereich und insbesondere der erweiterten Messunsicherheit) der DIN EN 482 [1], der DIN EN 45544 [2] und weiterer spezifischer Europäischer Normen genügen.

Einige direktanzeigende Gasmessgeräte, insbesondere elektrochemische Gaswarnsensoren für Kohlenstoffmonoxid, wurden durch das IFA überprüft [3].

Nicht alle geprüften elektrochemischen CO-Sensoren genügten dabei den genannten Anforderungen.

Es ist daher jeder Sensor gemäß der DIN EN 482 [1] umfänglich zu validieren und vor jeder Messung zu prüfen, ob das ausgesuchte Mess- und Warngerät auch für Arbeitsplatzmessungen eingesetzt werden kann.

Literatur

- [1] DIN EN 482:2015-12
Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe
Beuth Verlag, Berlin 2015
- [2] DIN EN 45544-1:2015-10
Arbeitsplatzatmosphäre – Elektrische Geräte für die direkte Detektion und direkte Konzentrationsmessung toxischer Gase und Dämpfe – Teil 1: Allgemeine Anforderungen und Prüfverfahren
Beuth Verlag, Berlin 2015
- [3] A. Gluschko
Bewertung direkt anzeigender Messgeräte – Anforderungen, Möglichkeiten und Grenzen am Beispiel von Vergleichsmessungen mit Kohlenstoffmonoxid-Messgeräten Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 141 – 145, April 2016

**Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)**

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Tel.: 030 288763800
Fax: 030 288763808
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de