



Analytische Messverfahren und Methodik

Kesselspeisewasser und der W/D-Kreislauf
Gelsenkirchen, 12.11.2015

Dr. Johannes Mayer E.ON Technologies GmbH

Inhalt

- **Analytische Messverfahren im Kraftwerk** – die Einheit aus Probenahme und Analytik
- **Die wichtigsten Parameter** – was, wo, wie, wie oft
- **Analysenmethoden im Labor** – manuell und/oder instrumentell
- **Qualitätssicherung und Messunsicherheit** – Minimalanforderungen

1. Analytische Messverfahren im Kraftwerk

Diskontinuierliche manuelle Analytik

- **Zur Kalibrierung und Kontrolle der Online-Messtechnik**
(z.B. pH-Wert, Leitfähigkeit, Natrium etc.)
- **Als Ergänzung zur Online-Messtechnik**
(z.B. Natrium, Eisen, Kieselsäure (SiO_2), Cu, NH_3 , PO_4)
- **Bei fehlender Online-Messtechnik**
(z.B. bei Störung, Ausfall)

Keine Probe ohne Probenahme

- **Jedes Messergebnis ist nur so gut wie das schwächste Glied seiner Einzelbestandteile**
- **Allgemein gilt:**
Der Messfehler der Probenahme kann deutlich größer sein als der Messfehler der Analytik.

und:

Die Ermittlung des Messfehlers der Probenahme ist i.d.R. deutlich aufwändiger als die Ermittlung des Messfehlers der Analytik.

- **Kenntnisse des Prozesses und des Anlagendesigns sind Grundvoraussetzung für eine repräsentative Probenahme**

Keine Probe ohne Probenahme

Beispiele für vermeidbare Fehler

- **Die Probenahmestelle ist generell ungeeignet für den zu messenden Parameter**
 - pH-Wert-Messung bei NH_3 -Konditionierung hinter H-Filter
- **Probenahmeleitungen werden nicht ausreichend gespült**
 - Länge und Geometrie der Leitungen sowie Fließgeschwindigkeit müssen berücksichtigt werden.
 - **Empfehlung:**
Erst alle Leitungen öffnen und Proben in der 2. Runde ziehen



Keine Probe ohne Probenahme

Beispiele für vermeidbare Fehler

- **Kontamination der Probe**
 - Probengefäße sind verunreinigt → gründliche Reinigung in Abhängigkeit von den zu messenden Parametern
 - Probe wird durch die Vor-Ort-Messung kontaminiert,
z.B. LF-Messung nach pH-Messung, bei der die KCl-Lösung nicht sorgfältig abgespült wurde
→ separate Gefäße für pH und LF

Oder besser: Im Durchfluss messen!



2. Die wichtigsten Parameter

Was, wo, wie, wie oft

Messparameter im Wasser-Dampf-Kreislauf

obligatorisch:

- Säureleitfähigkeit
- direkte Leitfähigkeit
- pH-Wert
- Sauerstoff
- Eisen
- Natrium
- Kieselsäure
- TOC

optional:

- Ammoniak
- Phosphat
- Chlorid

Was, wo, wie, wie oft

Herkunft der Probe	MVA	Org.-Einheit	ETG-APA
Probenart	Wasser aus Wasser-Dampf-Kreislauf	Name	
Probenahmedatum		Datum	
Probeneingang		Telefon-Nr.	
Probenausgang		Fax-Nr.	
Analyse-Nrn.		Projekt-Nr.	
Probenehmer			
Auftraggeber			

Parameter		Rücklauf-Kondensat	LUKO-Kondensat	Haupt-Kondensat	Dampf Turbine	Anforder. Dampf f. Kond. Turb. VGB-S-010 (AL 1)	Speisewasser	Kesselwasser	Trommel
Säureleitfähigkeit (Anz.)	µS/cm	0,26	0,39	0,43	0,31	-	0,28	3,88	0,26
Säureleitfähigkeit (Mess.)	µS/cm	0,29	0,36	0,43	0,32	< 0,20	0,28	3,84	0,29
Direkte Leitfähigkeit	µS/cm	4,8	10,46	8,86	10,8	-	8,92	22,2	10,8
pH-Wert (Anz.)		9,12	9,44	9,3	9,37	-	9,35	9,64	9,48
Sauerstoff	mg/l	3,26	<0,01	2,61	<0,01	-	<0,01	-	0,01
Eisen (Fe)	mg/l	<0,001	0,042	0,021	<0,001	< 0,020	0,041	0,001	<0,001
Natrium (Na)	mg/l	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	< 0,005	<0,001	3,01	<0,001
Kieselsäure (SiO ₂)	mg/l	<0,01	0,012	<0,01	<0,01	< 0,020	<0,01	1,95	<0,01
TOC	mg/l	0,13	0,06	0,18	0,07	-	0,07	0,25	0,07

Beispiel einer monatlichen Überwachung des Wasser-Dampf-Kreislaufs einer Müllverbrennungsanlage

Standardisierte Messverfahren

VGB-Standards:

Probenahmestellen gem. VGB-S-006-00-2012-09-DE [1]

Online-Messtechnik gem. VGB-S-006-00-2012-09-DE Kapitel 4.6

Online-Überwachung gem. VGB-S-010-T-00;2011-12.DE Tab. 15/16

Analytik:



Wird abgelöst vom
VGB-S-004



Weitere Standards: VDI, DIN, EN, ISO



Standardisierte Messverfahren

Anwendungsbereiche der wichtigsten Verfahren zur Überwachung des Wasser-Dampf-Kreislaufs

Parameter	Einheit	Norm, Richtlinie	Messprinzip	Anwendungsbereich
El. Leitfähigkeit	µS/cm	DIN EN 27888	Tauchelektrode	0,1 µS/cm – 100 mS/cm
pH-Wert		DIN EN ISO 10523	Glaselektrode	0 - 14
Sauerstoff	mg/l	DIN EN ISO 5814	Elektrochemisches Verfahren	0,01 – 10 mg/l
Metalle (Fe, Na)	mg/l	DIN EN ISO 11885	ICP-OES	> 0,001 mg/l*
Metalle (Fe, Na)	mg/l	DIN EN ISO 17294	ICP-MS	> 0,1 mg/l (Na) > 0,002 mg/l (Fe)
Kieselsäure (SiO ₂)	mg/l	DIN EN ISO 16264	Photometrisch als Siliko-Molybdänblau	0,01 – 2 mg/l
TOC	mg/l	DIN EN 1484	Oxidation des Kohlenstoffs zu CO ₂ , nachfolgend IR-Messung	0,05 – 100 mg/l

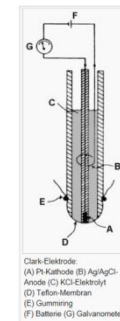
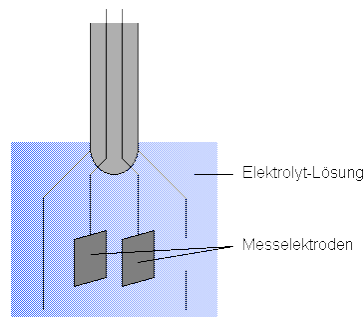
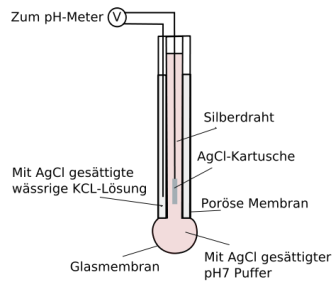
* mit Ultraschallzerstäuber

3. Analysenmethoden im Labor

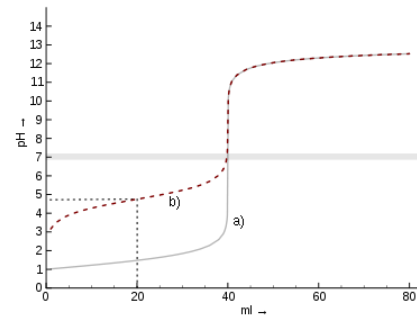
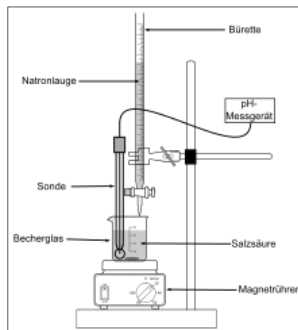
Manuelle und instrumentelle Verfahren

- **Manuell**

- Handmessung (pH, Leitfähigkeit, Sauerstoff)



- **Titration**



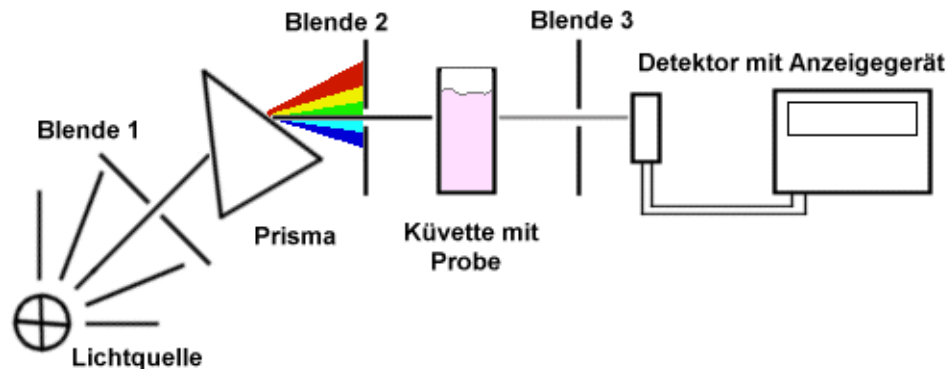
Manuelle und instrumentelle Verfahren

- **Instrumentell**

- photometrische Verfahren (z.B. Kieselsäure-Bestimmung, Fe-Bestimmung)

Prinzip: Analyt + Reagenz \Rightarrow Farbreaktion \Rightarrow Lambert-Beer'sches Gesetz

Messen der Absorption im Photometer bei einer ausgewählten Wellenlänge



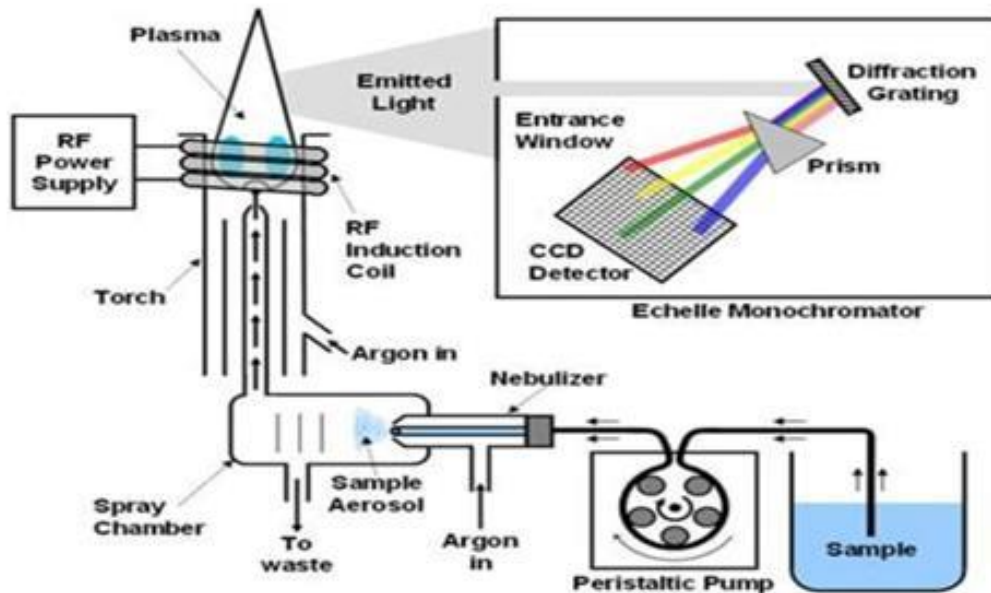
Photometrische Bestimmung
von Kieselsäure als
Siliko-Molybdänblau

Viele Parameter sind mittlerweile
auch als **Küvettestest** erhältlich,
allerings bestehen Einschränkungen
bzgl. der Bestimmungsgrenzen

Manuelle und instrumentelle Verfahren

- **Instrumentell**

- spektrometrische Verfahren (AAS, ICP-OES, ICP-MS) zur Elementanalyse



ICP-OES =

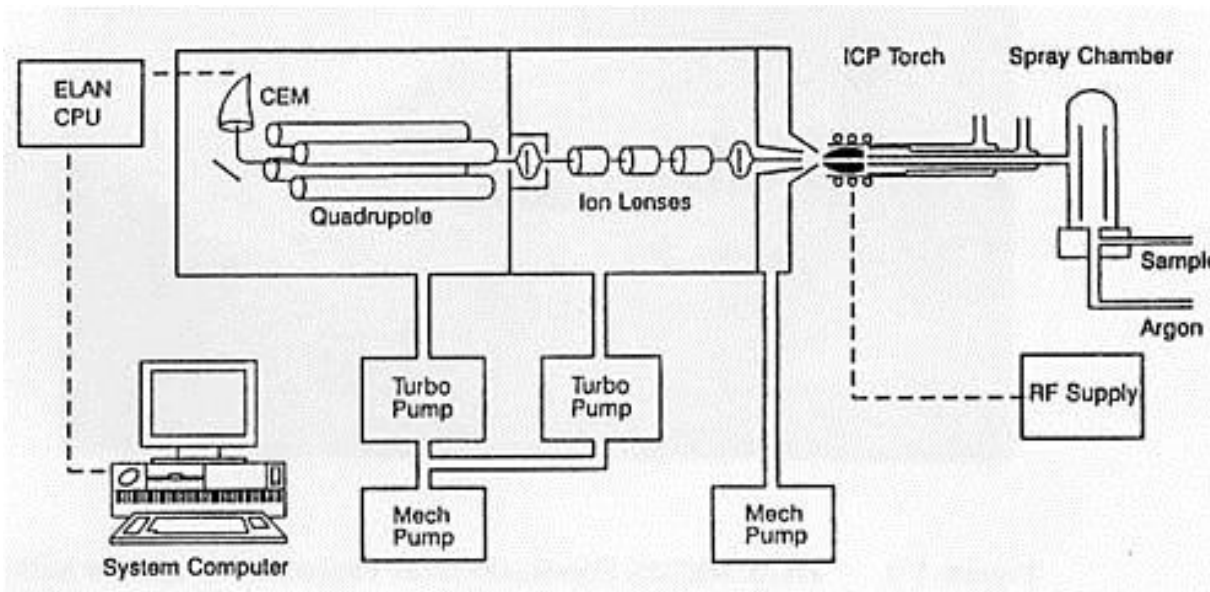
**Inductively coupled plasma –
optical emission spectrometry**

Technik erlaubt zeitgleiche Messung mehrerer Elemente in einem einzigen Analysenlauf.

Manuelle und instrumentelle Verfahren

- **Instrumentell**

- spektrometrische Verfahren (AAS, ICP-OES, ICP-MS) zur Elementanalyse



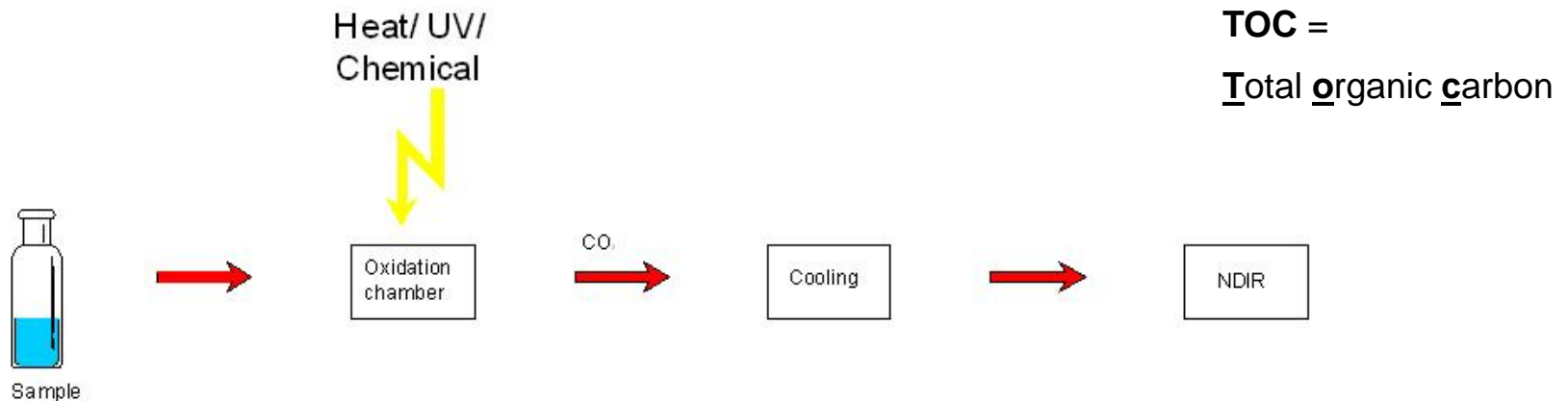
ICP-MS =
Inductively **c**oupled **p**lasma
– **m**ass **s**pectrometry

Technik erlaubt ebenfalls zeitgleiche Messung mehrerer Elemente in einem einzigen Analysenlauf. Sehr hohe Selektivität und um ca. Faktor 10 bessere Bestimmungsgrenze als ICP-OES

Manuelle und instrumentelle Verfahren

- **Instrumentell**

- spektroskopische Verfahren (NDIR) zur Bestimmung von Gesamtkohlenstoff



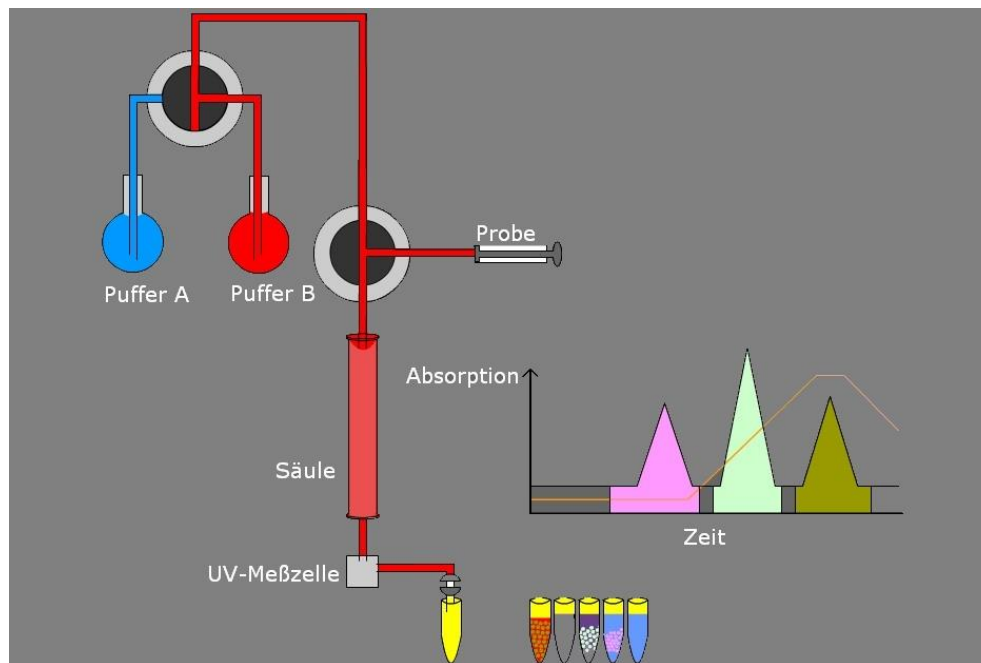
Das Verfahren liefert zunächst den Gesamtkohlenstoff (TC).

Durch vorausgehende Säurebehandlung kann zusätzlich der anorganische Kohlenstoff (TIC) separat ermittelt werden. Die Differenz $TC - TIC$ liefert den organischen Kohlenstoff TOC.

Manuelle und instrumentelle Verfahren

- **Instrumentell**

- chromatographische Verfahren, Ionenchromatographie (IC)



IC = Ion
Chromatography

Das Verfahren erlaubt die Auftrennung verschiedener Anionen und Kationen an einer chromatographischen Säule.

4. Qualitätssicherung

Genauigkeit, Präzision und Richtigkeit

Minimalanforderung an die Qualitätssicherung

- **Rückführbarkeit**

Rückführbare Standards und/oder Referenzmaterialien (z.B. NIST = National Institute of Standards and Technology) sind notwendig, um evtl. systematische Fehler zu identifizieren und die Richtigkeit der Messungen und Analysen sicher zu stellen.

- **Qualitätskontrollstandards**

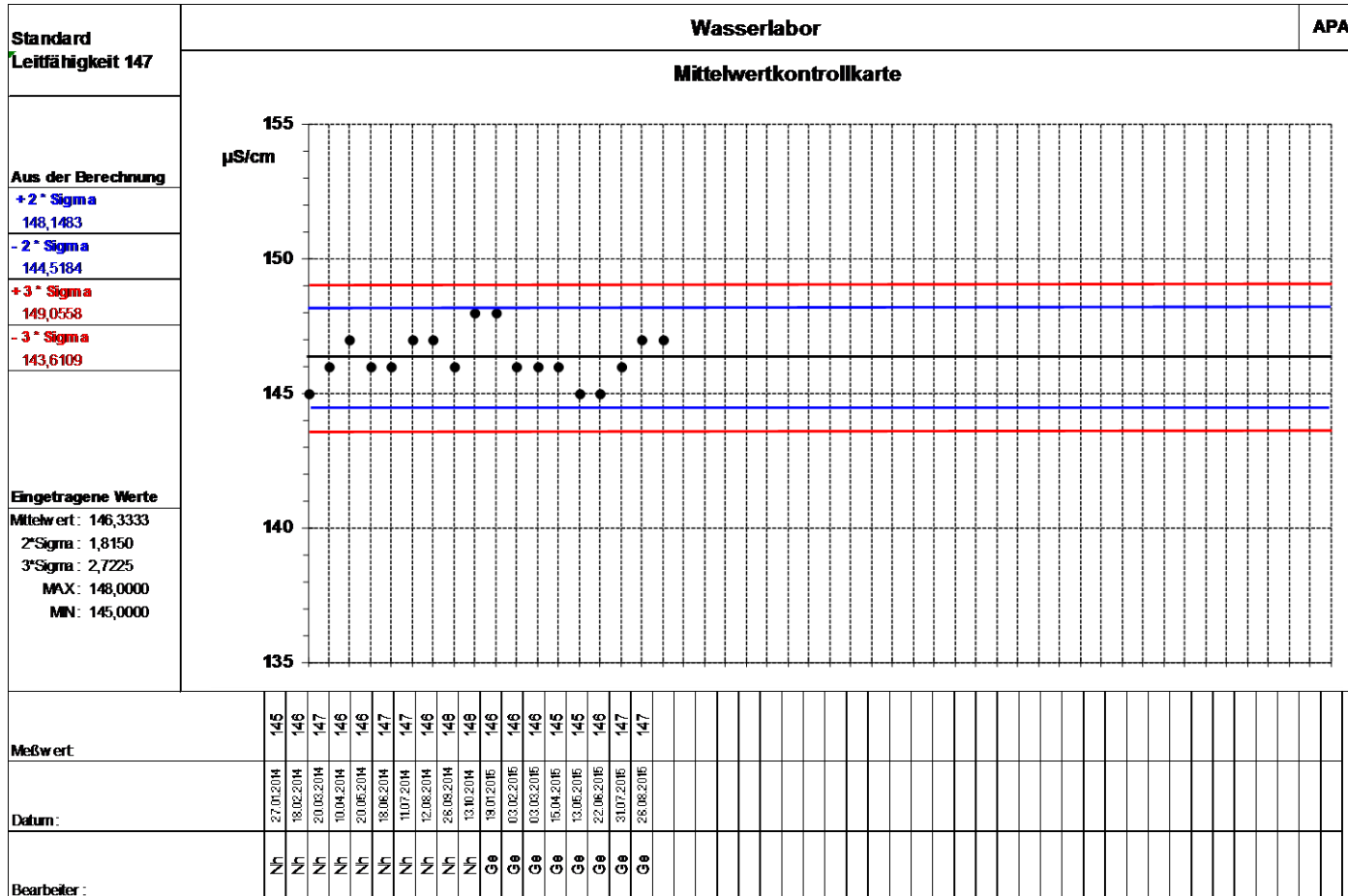
Qualitätskontrollstandards werden regelmäßig am Anfang und am Ende einer Probenserie gefahren, bei größeren Serien auch zwischen durch (z.B. nach jeder 10. oder 20. Probe), um evtl. Driften im Analysensystem zu erkennen. Dadurch wird die Richtigkeit der Messungen auch im Verlauf der Probenserie sicher gestellt.

- **Regelkarten**

Regelkarten werden zur Bewertung der Präzision eines Prüfverfahrens eingesetzt. Das Ziel ist die Bewertung von Analysemethoden hinsichtlich ihrer zeitlichen Qualitätskonstanz.

Minimalanforderung an die Qualitätssicherung

- Regelkarten

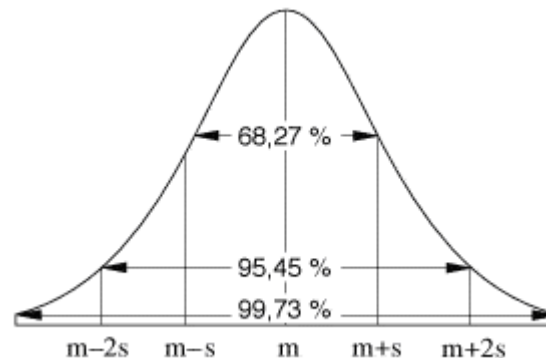
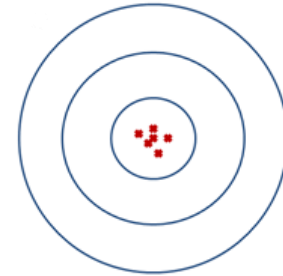


Aktionsgrenze

Warngrenze

Messunsicherheit

- Jedes **Messergebnis** ist nur ein **Näherungswert** an den wahren Wert einer Messgröße.
- Die **Messunsicherheit** grenzt den Wertebereich um das Messergebnis ein, innerhalb dessen der wahre Wert einer Messgröße mit einer bestimmten, anzugebenden **Wahrscheinlichkeit** liegt.
- Die Messunsicherheit soll **keine systematischen Abweichungen** berücksichtigen
- Die Messunsicherheit ist selbst ein **Schätzwert**.



Bestimmung der Messunsicherheit

Laut GUM* gibt es zwei Methoden zur Ermittlung der Messunsicherheit.

- Typ A: Ermittlung aus der statistischen Analyse mehrerer statistisch unabhängiger Messwerte aus einer Messwiederholung.
Im Fall des Wasser-Dampf-Kreislaufs ist dies nur anhand von Doppel- oder Mehrfachbestimmungen möglich, da die Konzentrationen selbst zeitlichen Veränderungen unterliegen (siehe auch VDI-Richtlinie 4219).
- Typ B: Ermittlung ohne statistische Methoden, beispielsweise durch Entnahme der Werte aus einem Kalibrierschein, aus der Genauigkeitsklasse eines Messgeräts oder aufgrund persönlicher Erfahrungen und vorangegangener Messungen. Aufsummierung der einzelnen Unsicherheitsbeiträge nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz.

* GUM = Guideline for evaluating and expression of the Uncertainty of Measurement results

**Herzlichen Dank
für Ihre Aufmerksamkeit!**