

Jedes Joule zählt

Was bringen Kontrollkarten für die Kalorimetrie?

Woher weiß der Anwender, ob sein Analysesystem über einen bestimmten Zeitraum die richtigen Ergebnisse liefert? Am Beispiel der Kalorimetrie wird der Einsatz von Kontrollkarten und anderer Mittel zur Überprüfung der Messwerte beschrieben.

KAI-OLIVER LINDE* UND GEORG F. SZCZENDZINA**



Bilder: IKA

1 Energieinhalte von verschiedenen Proben

Die exakte Bestimmung des Heizwertes ist nicht nur im Brennstoffhandel von großer Bedeutung, sondern auch im persönlichen Leben bei Diäten. Es gilt: Jedes Joule zählt (s. Abb. 1).

*K.-O. LINDE:

IKA-Werke, 79219 Staufen,
Tel. +49 (0)76 33/8 31-0

**DR. G. F. SZCZENDZINA:

DCC Delta Coal Control, 45701 Herten

Die modernen IKA-Kalorimeter erlauben eine exakte Bestimmung des Heizwertes mit den nötigen Präzisionen und nach den verschiedenen internationalen Normen (DIN 51900, ASTM 5865, ISO 1928, GB 213, GOST etc.). Das adiabatisch und isoperibol arbeitende Kalorimeter IKA C 5000 (s. Abb. 2) hat den höchsten Automatisierungsgrad und bietet neben den beiden weltweit geltenden Standardmessverfahren zusätzlich einen schnellen (dynamischen) Modus. Außerdem kann die-

ses Kalorimeter nach Versuchsende das Aufschlussgefäß automatisch belüften. Damit ist z.B. auch das nach DIN 51900 geforderte Spülen des Aufschlussgefäßes automatisiert möglich. Neben der kompletten Automatisierung des Wasserhandlings arbeitet das Gerät unabhängig von weiteren externen Verbindungen; mit Ausnahme der Stromversorgung und der Sauerstoffverbindung. IKA stellt insgesamt vier verschiedene Kalorimetermodelle mit unterschiedlichen Automatisie-

rungsgraden zur Wahl. Somit kann für jede geforderte Vorschrift oder Norm, Applikation und Probenanzahl das passende Gerät ausgewählt werden.

Kontrollkarten in der kalorimetrischen Analyse

Die Leistungsfähigkeit des IKA C 5000 wird anhand der Kontrollkarte für den Benzoic-Acid-Check Sample-Chart (s. Abb. 3) dargestellt. IKA-Kalorimeter haben sich bei der Bestimmung des abrechnungsrelevanten Parameters Heizwert bewährt, da sie die strengen Anforderungen der unterschiedlichen nationalen und internationalen Normen erfüllen. Dies ist besonders wichtig für nach ISO 17025 akkreditierte Brennstofflaboratorien. Diese Laboratorien stellen ihre Kompetenz durch Teilnahme an Ringversuchen unter Beweis. Mit Inkrafttreten der Norm ISO 17025 müssen Laboratorien über Verfahren zur Abschätzung der Messunsicherheit verfügen.

Interne Qualitätskontrolle durch Kontrollkarten

Der Einsatz so genannter Kontrollkarten zur Überprüfung von Präzision und Richtigkeit verdeutlicht visuell, ob ein Prüfverfahren unter Kontrolle ist. Abbildung 4 zeigt die Muster einer Mittelwertskontrollkarte für sechs Situationen. Die Warngrenzen (LWL and UWL) sind bei einem Mittelwert $\pm 2s$ (s = Standardabweichung) definiert.

Außer Kontrolle ist ein Prüfverfahren wenn die Kontrollgrenzen (LCL and UCL) Mittelwert $\pm 3s$ überschritten werden (Situation fünf). Situation eins ist der Idealfall: Alle Messwerte liegen nahe beim Mittelwert. Situation zwei ist unter Kontrolle, die Messwerte liegen normalverteilt unterhalb der Warngrenze aber mit einer geringeren Präzision. Die Situationen drei bis sechs sind außer Kontrolle. Bei Situation drei sind zehn aufeinanderfolgende Werte auf einer Seite der Zentralinie. Bei Situation vier haben sieben



2 Das adiabatische Kalorimeter C 5000

aufeinanderfolgende Werte eine aufsteigende Tendenz. Die Situation sechs zeigt zwei von drei aufeinanderfolgende Werte außerhalb der Warngrenze.

Externe Qualitätskontrolle durch DCC-Ringversuche

Ringversuche sind das wichtigste Element der externen Qualitätskontrolle für ein Labor. Akkreditierte Brennstofflaboratorien müssen regelmäßig und erfolgreich an Ringversuchen teilnehmen um ihre Kompetenz z.B. bei der Bestimmung des Heizwertes zu beweisen. Das Unternehmen DCC Delta Coal Control ist ein internationaler Anbieter für Ringversuche von festen Brennstoffen. Auch das IKA-Labor hat erfolgreich an den DCC-Ringversuchen feste Brennstoffe teilgenommen.

Die Auswahl der Prüfobjekte zeigt die steigende Bedeutung der Sekundärbrennstoffe und der alternativen Brennstoffe. Diese Brennstoffe werden auch im Gemisch mit Stein- und Braunkohle in Kraftwerken verbrannt.

Biobrennstoffe sind Brennstoff-Alternativen zur Ergänzung der fossilen Brennstoffe, die schon jetzt nahtlos genutzt werden können. Der biogene Kohlenstoff ist bei der Verbrennung klimaneutral. Über den CO₂-Zertifikathandel ergibt sich durch die Substitution von fossilem Kohlendioxid durch biogenen Kohlendioxid ein finanzieller Vorteil. Da Biomasse (biogener Kohlenstoff) zu den nachwachsenden Rohstoffen gehört, können Brennstoffe wie z.B. Cfosred ein Kohlenbrennstoff mit reduziertem fossilem Kohlenstoff zur Ressourcenschonung beitragen und durch Diversifizierung die Versorgungssicherheit erhöhen.

Diese „neuen“ Brennstoffe stellen aber große Anforderungen an die Kompetenz

LABORPRAXIS to go



Ab sofort finden Sie LABORPRAXIS auch auf dem Smartphone oder Tablet-PC. News rund um Labor, Analytik und Life Sciences, Produktinformationen und Bildergalerien – immer aktuell, 24/7 verfügbar.

---> mobil.laborpraxis.de



1. Handy zücken
 2. QR-Code abfotografieren
 3. direkt verbunden werden.
- Abhängig von Handy und installiertem QR-Code-Scanner.

LABOR
PRAXIS

PLUS

ONLINE: Unter InfoClick 2997457 auf laborpraxis.de finden Sie eine Tabelle mit den verschiedenen Sekundärbrennstoffen.

SERVICES: Sie können ihre Applikationsanfragen direkt an die IKA-Spezialisten senden (E-Mail: applicationsupport@ika.de).

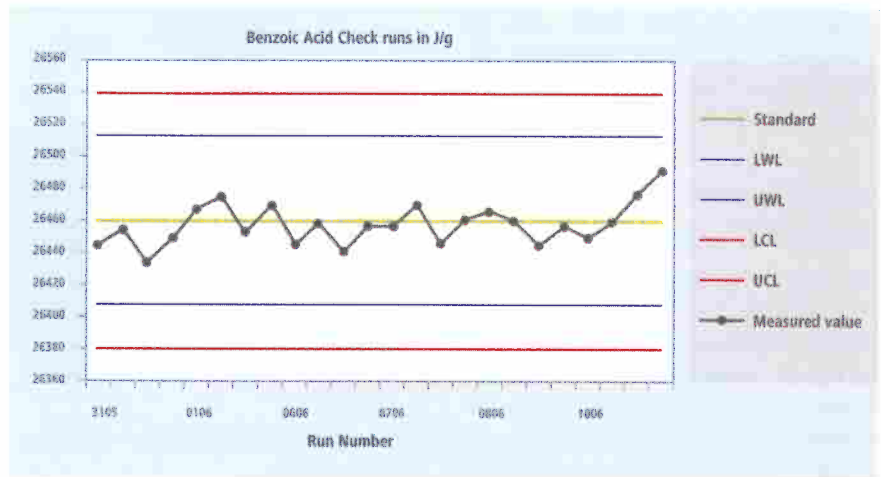
LABOR
PRAXIS

der analytischen Laboratorien und das eingesetzte Equipment. Präzision und Richtigkeit von Messergebnissen sind bei der Bestimmung von Parametern entscheidend. Für die Sicherung der Qualität von Analyseergebnissen ist es notwendig, die Genauigkeit der Methoden abzuschätzen und in der Routine zu überwachen. Die Genauigkeit als Summe von zufälligen Fehlern (Präzision) und systematischen Fehlern (Richtigkeit) kann mit unterschiedlichen Mitteln abgeschätzt werden: Durch Einsatz von validierten Methoden, präzisen Messgeräten, zertifiziertem Referenzmaterial und die Teilnahme an Ringversuchen als externe Kontrollmaßnahmen sowie die Verwendung von Kontrollkarten, Q-Samples und Check-Samples als interne Kontrollmaßnahmen ist das Labor in der Lage, die Fehler zu minimieren und so dem „True Value“ sehr nahe zu kommen.

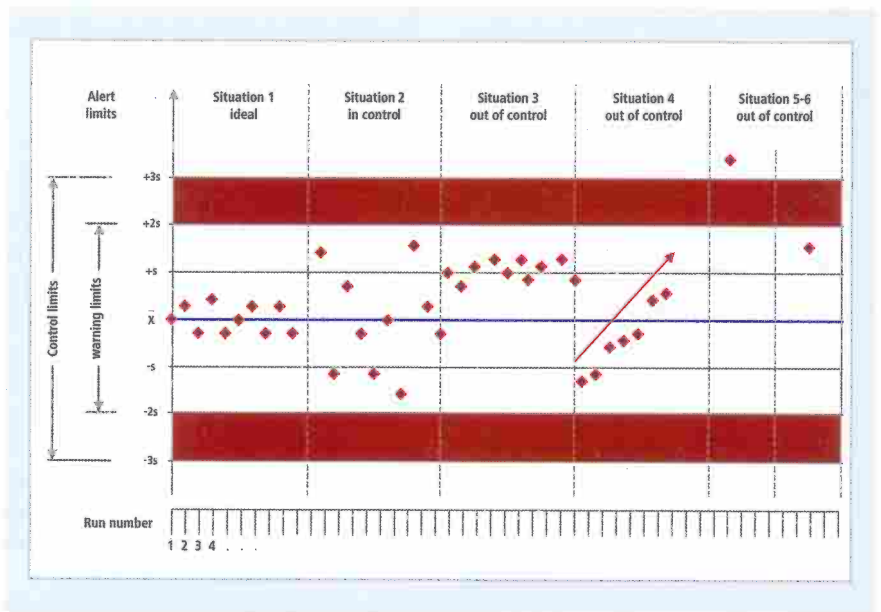
Präzision und Richtigkeit von Messergebnissen

Der Gross Calorific Value der hier verwendeten DCC-Ringversuchsprobe Steinkohle wurde im isoperibolen Modus bestimmt. Mit der Kalorimeter-Software C5040 Calvin von IKA lässt sich beispielsweise der Net Calorific Value nach DIN 51900 berechnen. Das gleiche gilt für viele weitere gängige Kalorimeter-Standards.

Die Software erlaubt unter anderem auch den unmittelbaren und direkten Übertrag der Ergebnisse nach Microsoft Excel und ermöglicht somit auch eigene Korrekturberechnungen schnell und einfach durchzuführen. Das Ergebnisprotokoll stellt alle gemessenen, eingegebenen und berechneten Parameter übersichtlich dar. Dabei werden auch die unterschiedlichen berechenbaren Zustände der Kohle berücksichtigt. Der Gross Calorific Value (H_{ov}) wird unter konstanten Volumenbedingungen im Kalorimeter gemessen. Mit Hilfe der Calvin-Software kann der im Brennstoffhandel wichtige Net Calorific



3 Kontrollkarte für den Benzoic-Acid-Check mit dem IKA C 5000.



4 Shewhart-Kontrollkarte zur Überprüfung von Präzision und Richtigkeit.

Value (H_u) sowie unter konstantem Druck – was der Realität näher kommt – als H_{up} berechnet werden, aber auch als Net Calorific Value bei konstantem Volumen (H_{uv}) dargestellt werden. Im internationalen Brennstoffhandel werden beide Werte zur Charakterisierung benutzt.

Validierte Methoden sorgen für zuverlässige Ergebnisse

Gesetzliche Grundlagen und steigende Anforderungen an die Qualität erfordern in der Analytik den Nachweis eines überzeugenden Qualitätsmanagementsystems. Das Ziel einer jeden Good Laboratory Practice ist zufällige Fehler und systematische Fehler zu minimieren und Trueness (Richtigkeit) und Precision (Präzision) zu maximieren. Die Summe aus Trueness und Precision ergibt die Accuracy (Genauigkeit). Grundlage zur Erzielung korrekter Messwerte ist die Verwendung geeigneter und validierter Analysenmethoden, zuverlässiger und gut kalibrierter Geräte mit hoher Genauigkeit sowie regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen und Laborvergleichen.

LP-TIPP ■ zur Analysequalität

Für die Qualitätssicherung von Analyseergebnissen ist es unerlässlich, die Genauigkeit der eingesetzten Methode abzuschätzen und diese auch zu überwachen. Hierzu gibt es sowohl externe (Einsatz validierter Methoden, zertifizierter Referenzmaterialien oder die Teilnahme an Ringversuchen) wie auch interne Maßnahmen (Verwendung von Kontrollkarten, Q-Samples oder Check-Samples). Mit einer Kombination mehrerer solcher Techniken ist der Anwender in der Lage, sein Analyseergebnis möglichst nahe am wirklichen Messwert (True Value) zu halten.