

Autoren:

Dr. Roland Wernecke, Fa. dr.wernecke Feuchtemesstechnik GmbH

DI Volker Schwanke, Fa. dr.wernecke Feuchtemesstechnik GmbH

## Überprüfung der Zuverlässigkeit von Feuchtemessgeräten für Gase, Feststoffe und Flüssigkeiten

### 1. Einführung

Im Rahmen der umfangreichen Qualitätssicherung kommt der Dokumentation von Messdaten im laufenden Produktionsprozess eine immer stärkere Bedeutung zu. In dem Zusammenhang stellt sich die Frage der Vergleichbarkeit von Messdaten bei verschiedenen Prozessabläufen, Produktionsstätten und zwischen Kunden und Lieferanten. Fragen der Kalibration von Messgeräten und der Rückführbarkeit von Messwerten bekommen eine höhere Bedeutung als das bei Messtechnik der Fall ist, die für die Steuerung und Regelung eingesetzt wird. Für die Messung der Feuchte und des Wassergehaltes in festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen wirken sich die Zuverlässigkeit und die Vergleichbarkeit von Messdaten direkt auf die Produktqualität und die Preisberechnung aus. Die Kalibrierung von Feuchtesensoren setzt voraus, dass definierte Bedingungen in einem Vergleichsgas bzw. einem Vergleichsmaterial (fester oder flüssiger Stoff) erzeugt werden. Weiterhin muss ein vorgeschriebener Kalibrierablauf eingehalten werden, der material- und anlagenspezifische Besonderheiten für die Sensoren berücksichtigt. In diesem Fachbeitrag wird auf Aspekte der Kalibrierung von Feuchtesensoren eingegangen.

### 2. Kalibration von Gasfeuchtemessgeräten

#### 2.1. Erzeugen einer definierten Gasfeuchte im Labor

Für die Überprüfung von Gasfeuchtesensoren, aber auch für andere Laboraufgaben, kann die Erzeugung eines definierten Gasfeuchtestromes erforderlich sein. Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten diese Gasströme zu erzeugen. Gasgemische mit definiertem Feuchteanteil können vom Gaslieferanten bezogen werden, wobei der Feuchtegehalt vom Flaschendruck abhängt und die Flasche nicht vollständig entleert werden sollte. Eine solche Lösung ist vor allem für kurzzeitige Arbeiten sinnvoll. Sollen dauerhaft trockene oder feuchte Gasgemische zur Verfügung stehen, werden Trockner verwendet, die Luft aus der Umgebung trocknen bzw. Befeuchter, die Gase bis zu 100% sättigen. Diese Geräte sind oft für große Gasströme ausgelegt und somit für das Labor überdimensioniert. Klimaschränke stellen eine weitere Möglichkeit dar, sie liefern Gasfeuchten im Bereich von ca. 10%r.F. bis 100%r.F. Die Messung erfolgt im Innenraum des Klimaschranks. Die Entnahme der konditionierten Luft und Zuführung an ein Messsystem ist schwer zu realisieren.

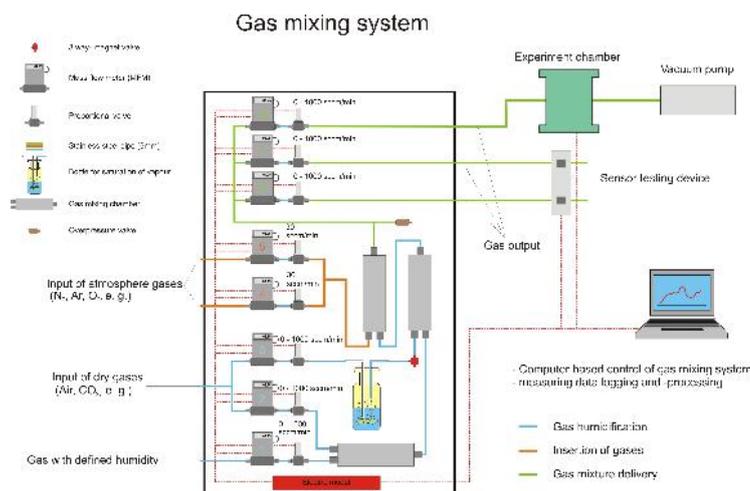


Abb. 1 Komplette Gasmischanlage zur definierten Trocknung und Befeuchtung von Gasströmen sowie zur Herstellung von Gasgemischen [1]

Sollen Gasströme vom Spurenfeuchtebereich bis zum gesättigten Zustand erzeugt werden, lassen sich Gasmischanlagen mit überschaubarem technischen Aufwand für die Laboranwendung aufbauen. Die Abb. 1 zeigt einen sogenannten Mischgasgenerator, der in den Bereichen von  $-72^{\circ}\text{C}$  Taupunkt bis 100 %r.F. für die routinemäßige Überprüfung von Feuchtesensoren und für unterschiedliche Laborarbeiten eingesetzt wird.

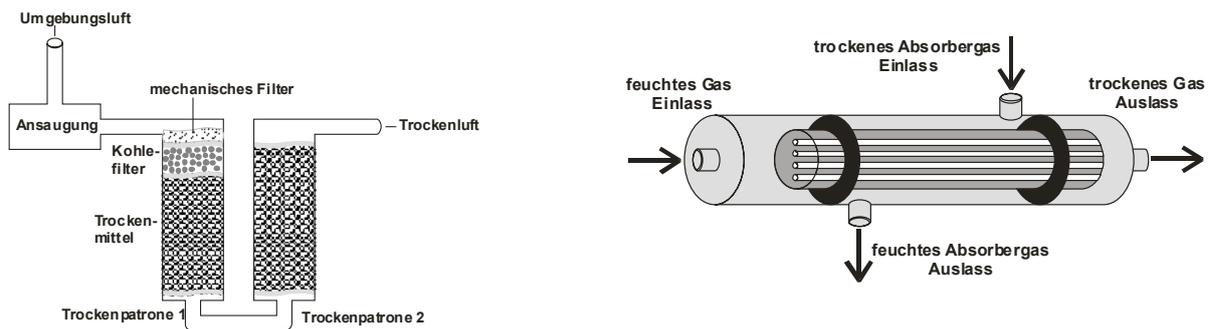


Abb. 2 Erzeugung von trockenen Gasströmen im Labor mit einem Absorptionstrockner (links) und einem Membrantrockner (rechts) [2]

Die Gasmischanlage besteht aus den Komponenten: Kompressor, Trockner (Abb. 2), Befeuchter, Durchflußregler, Steuersoftware. Sie kann für Luft aber auch für andere Gase eingesetzt werden. Der Kompressor arbeitet bei ca. 10 bar, gewinnt aus der Umgebung die Luft und stellt sie einem Kessel zur Verfügung. Er sollte ölfrei arbeiten, um Verunreinigungen zu vermeiden. Die im Kessel vorgetrocknete Luft wird dem Trockner zugeführt. Je nach verwendeter Trocknereinheit können Taupunkte bis ca.  $-72^{\circ}\text{C}$  Taupunkt erzielt werden. Dieser Wert stellt den minimalen Feuchtegehalt der erzeugten Luft der Gasmischanlage dar. Es wird ein zweiter Gasstrom erzeugt und einer sogenannten Waschflasche zugeführt. Hier wird der Gasstrom durch Flüssigwasser geleitet. Dabei wird gewährleistet, dass sich der Gasstrom vollständig mit Wasserdampf sättigt. Der trockene und der gesättigte Gasstrom werden anschließend einer Mischkammer zugeführt. Mittels Magnetventilen und Massenflussreglern kann über die PC-Software eine genaue Dosierung der Gasströme und damit ein Gasgemisch erzeugt werden, das stabil zwischen den Werten  $-72^{\circ}\text{C}$  Taupunkt und der vollen Sättigung liegt. Je nach Dimensionierung der Anlage können Gasmengen von 1 NI/h bis 1000NI/h entnommen werden.

Für die Einstellung definierter Umgebungsbedingungen in kleineren Volumina (z.B. Exsikkatoren, kleinen Probenkammern) lassen sich mit Hilfe von gesättigten Salzlösungen [2] definierte Luftfeuchtebedingungen erzeugen. Die Sättigung ist erreicht, wenn sich ein dauerhafter Bodensatz bildet. Über der Salzlösung stellt sich der entsprechende Dampfdruck bzw. die relative Feuchte mit einer Toleranz  $< \pm 2$  %r.F. ein. Mit ungesättigten Salzlösungen lässt sich in einem kleinen Volumen (ca. 150 ml) eine höhere Genauigkeit bei der Einstellung der relativen Luftfeuchte erzielen. Die Lösungen können käuflich mit einem Zertifikat erworben oder selbst im Labor hergestellt werden. Zwischen der molaren Konzentration eines Salzes in Wasser und dem Dampfdruck, der sich an der Oberfläche der wässrigen Lösung ausbildet, besteht ein fester Zusammenhang. Für eine ungesättigte Lösung mit LiCl stellen sich relativen Luftfeuchten von

11%r.F. bis 100 %r.F. ein (Toleranz < 1%r.F.). Ähnliche Ergebnisse lassen sich mit anderen Salzlösungen sowie Schwefelsäure erzielen.

## **2.2.Möglichkeiten der Überprüfung und Kalibration von Gasfeuchtesensoren**

Bei der Schaffung der technischen Voraussetzungen zur Überprüfung der im Prozess eingesetzten Gasmesstechnik bestehen prinzipiell 2 Möglichkeiten. Die weit verbreitete Methode besteht darin, Referenzgeräte, die von akkreditierten Laboren geprüft und zertifiziert wurden, als Vergleichsnormale für die Überprüfung der Prozessmesstechnik zu verwenden. In regelmäßigen zeitlichen Abständen werden die Prüflinge und Vergleichsnormale den gleichen Umgebungsbedingungen ausgesetzt. Bei unzulässigen Abweichungen werden die Prüflinge einer Wartung oder Reparatur unterzogen. Das setzt voraus, dass auch die Referenznormale einer regelmäßigen Kontrolle durch entsprechende Labore unterzogen werden. In Abhängigkeit davon, welcher Standard bei der Kalibration einzuhalten ist und wie viele Geräte und Materialien jährlich überprüft werden müssen, wird sich der personelle und gerätetechnische Umfang der einzurichtenden betrieblichen Labore gestalten. Sollen regelmäßig Gasfeuchtesensoren überprüft und kalibriert werden, ist es erforderlich, einen festen Messplatz aufzubauen. Dafür wird meist auf den Einsatz von Gasfeuchtegeneratoren zurückgegriffen. Diese erzeugen nach unterschiedlichen Prinzipien definierte Feuchte- und Temperaturbedingungen in einem Messraum (typ. 1 dm<sup>3</sup>). Zur Kalibration werden die Messfühler in den Messraum eingebracht und einer definierten Feuchte und Temperatur ausgesetzt. Eine sehr genaue Kalibration ist damit möglich. Die am Markt erhältlichen Gasgeneratoren können zertifiziert werden, eine Rückführbarkeit der Messung auf den nationalen Standard lässt sich somit erreichen. Die Gasgeneratoren haben sich in Bezug auf die Bedienerfreundlichkeit in den letzten Jahren wesentlich weiter entwickelt. Sie sind nicht mehr nur für Speziallabore, sondern auch im betrieblichen Qualitätswesen, einsetzbar. Von akkreditierten Feuchtemesslaboren können die Feuchtegeneratoren in zeitlichen Abständen zertifiziert werden.

## **2.3. Kalibrierlabor für Gasfeuchtemessfühler**

Die industriell eingesetzten Gasfeuchtesensoren sind fast alle kalibrierbar, d.h. die Reproduzierbarkeit der Messwerte und die Messgenauigkeit sind sehr hoch. Ein Kalibrierlabor für Gasfeuchtesensoren, das den Ansprüchen der Rückführbarkeit gerecht wird, arbeitet in aller Regel mit Gasfeuchtegeneratoren zur Erzeugung des Prüfgases. Diese Gasgeneratoren sind entsprechend dem Prüfauftrag zur Erzeugung von Spurengasen (erzeugte Taupunkte bis – 80°C) oder für die Erzeugung von Gasfeuchte 10%r.F bis 95%r.F. ausgelegt. Für die Kalibrierung wird der Prüfling in den Gasstrom des Feuchtegenerators gebracht. Der Feuchtegenerator wird permanent oder in regelmäßigen zeitlichen Abständen von einem Taupunktmessgerät überwacht. Damit wird die Zuverlässigkeit des Feuchtegenerators sichergestellt. Das Taupiegemessgerät unterliegt der Überwachung durch die zuständige nationale Behörde, die eine Rückführbarkeit auf den bestehenden nationalen Standard absichert. Die nationalen Behörden arbeiten weltweit in Gremien zusammen und erkennen sich gegenseitig an. Damit sind auch die Prüfprotokolle der Laboratorien international gültig. Die Messgröße der Gasfeuchte (relative Feuchte) ist erst durch die Angabe der Gastemperatur eindeutig beschrieben. Bei den in der Industrie verwendeten Messfühlern sind der Feuchtesensor und ein Temperatursensor in unmittelbarer Nähe zueinander im Messkopf untergebracht, so dass die Feuchte und die Mediumtemperatur an einem Punkt erfasst werden. Für die Kalibrierung der Feuchtesensoren, die für unterschiedliche industrielle Prozesse eingesetzt werden, z.B.:

- Trocknungsprozesse
- Mischprozesse
- Wasseraktivitätsmessungen
- Raumklimaüberwachung

ist es daher unbedingt notwendig, auch die Temperatursensoren zu überprüfen. Wird dieser Umstand nicht beachtet, kann es trotz eines zuverlässig arbeitenden Feuchtesensors zu erheblichen Messfehlern kommen. Im Unterschied zur üblichen Praxis bei der Kalibrierung von Temperatursensoren erfolgt die Messung nicht in einem Flüssigkeitsbad sondern im Gasstrom. Die Temperatur des im Feuchtegenerator erzeugten Gasstromes wird mittels Referenzthermometer gemessen. Dieser Wert stellt den Bezugswert dar. Das Referenzthermometer unterliegt, wie oben beschrieben, der Überwachungspflicht durch die nationalen Behörden. Damit ist auch für diese Messgröße die Rückführung auf den nationalen/internationalen Standard gewährleistet.

Die Kalibration von Gasfeuchtesensoren sollte an mindestens 3 verschiedenen Messpunkten erfolgen. Nur so lässt sich absichern, dass eine zuverlässige Funktion über den gesamten Messbereich gegeben ist. Für die Kalibration des Temperatursensors reicht meist die Messung bei einem Wert. Spezielle Kalibrationen sind immer dann anzustreben, wenn besondere Zuverlässigkeit bei konstanten Prozessparametern erzielt werden soll (z.B. Prozessgas bei 80°C und 90 %r.F.)

### 3. Kalibration von Feuchtemessgeräten für feste, flüssige Materialien

#### 3.1. Einstellen einer definierten Materialfeuchte

Während bei der Kalibration von Gasfeuchtesensoren auf thermodynamische Gesetzmäßigkeiten zurückgegriffen werden kann, ist das Einstellen einer definierten Feuchte in festen und flüssigen Stoffen eine materialspezifische Angelegenheit. Ein universelles Medium, wie es die Luft für die Gasfeuchtemessung mit einer relativ konstanten Zusammensetzung darstellt, gibt es für feste und flüssige Materialien nicht. Bei der Kalibration von Materialfeuchtesensoren ist somit immer die Einheit von Sensorparametern und Materialspezifik zu betrachten. Eine Kalibration umfasst:

- die Einhaltung der vom Hersteller angegebenen technischen Daten (z.B. elektrische Prüfung)
- die Messung an dem speziellen Material (Einkopplung eines Messsignals in eine Stoffprobe).

Für die Bestimmung einer Sensorkennlinie ist es erforderlich, definierte Feuchtwerte im Material einzustellen. Dazu wird die Gesamtprobe in einzelne Teilproben zerlegt. Anschließend werden die Teilproben einer Wasserzugabe/Wasserabgabe unterzogen. Die gebräuchlichsten Methoden dafür sind wie folgt charakterisiert.

- Das Anfeuchten der Probe erfolgt durch die Zugabe von Flüssigwasser und Komponenten, die eine Wasseraufnahme durch das Probenmaterial begünstigen. Ein anschließendes Mischen homogenisiert die Wasserverteilung.
- Durch die Zugabe von Wasser mit anschließendem Mischvorgang lässt sich ein Maximalwert der Befeuchtung einstellen. Eine anschließende schonende Trocknung durch Wärmezugabe oder durch die Erzeugung eines Unterdruckes bewirkt die definierte Abgabe von Wasser aus der Probe.
- Die Proben werden über eine bestimmte Zeit in einer Umgebung mit bekannter relativer Luftfeuchte gelagert (Abb. 3). Durch die Auswahl der Salzart zur Herstellung der gesättigten Lösung, wird die Feuchte im Exsikkator festgelegt. Mit dieser Methode können die Proben auf schonende Weise getrocknet oder befeuchtet werden. Eine maximale Trocknung wird erzielt, wenn statt der Salzlösung ein Trockenmittel verwendet wird. Den gleichen Effekt erzielt man, wenn über oder durch die Probe ein Gasstrom mit konstanter Feuchte geleitet wird.

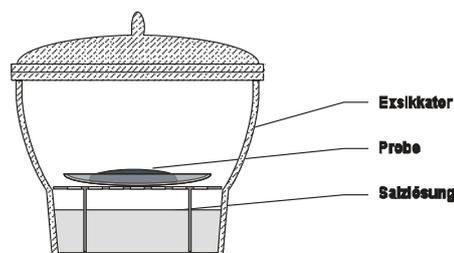


Abb. 3 Befeuchtung einer Materialprobe im Exsikkator über einer gesättigten Salzlösung

Welches die geeignete Methode zur Konditionierung des Materials ist, richtet sich u.a. nach den hygroskopischen Eigenschaften und der Benetzbarkeit der Proben.

### 3.2. Möglichkeiten der Überprüfung und Kalibration

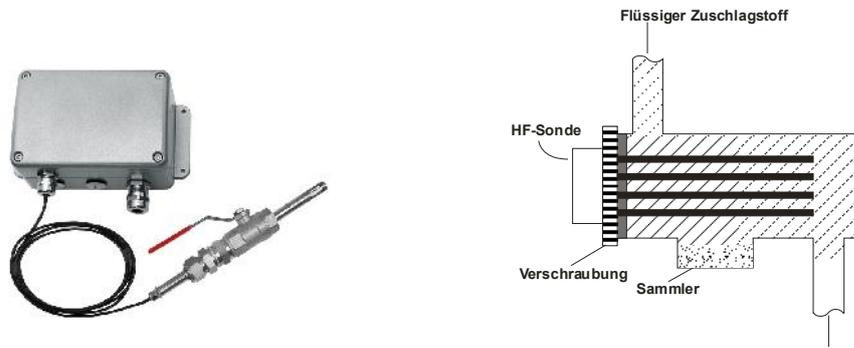
Die unterschiedlichen Labormethoden einer standardgerechten Materialfeuchtemessung sind in Tabelle 1 dargestellt. Die angegebenen Referenzverfahren basieren auf einer möglichst vollständigen Trennung von Wasser und dem festen/flüssigen Anteil der Probe. Durch Messen der entzogenen Wassermenge wird der volumetrische bzw. gravimetrische Wassergehalt der Probe bestimmt. Es erfolgt die Rückführung auf eine Masse bzw. ein Volumen. Bei der Wasseraktivitätsmessung wird das Messergebnis auf eine Temperatur (Taupunkttemperatur) rückgeführt.

Die Abläufe, einer Probe Wasser als Gas oder als Flüssigkeit zuzuführen oder zu entziehen, sind sehr materialspezifisch. Bei einer Referenzmessung ist es dementsprechend sehr wichtig, neben der Angabe der Messwerte und der Messunsicherheiten, die Messabläufe (Probenahme, Probenkonditionierung etc.) zu beschreiben, die zu dem Ergebnis geführt haben. Nur so ist die Messung vergleichbar und durch Außenstehende nachvollziehbar. Es sollten für die verschiedenen Materialgruppen möglichst die zahlreichen Normen und Laboranweisungen angewandt werden. Existiert keine Vorschrift für ein Material, so ist sie für eine Kalibration aufzustellen und als Laborverfahren anzuwenden. Ziel ist es zu gewährleisten, dass unter gleichen Messbedingungen gleiche Messergebnisse (unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten) erzielt werden können.

Messverfahren	Funktionsprinzip	Art gemessener Wasserbindung	Rückgeführte Größe Maßeinheit
<b>Thermo-Gravimetrie</b>	Entfernen des Wassers aus dem Produkt durch Wärmeeinwirkung	freies Wasser physikalisch gebundenes Wasser	Masse [%w/w]
<b>Karl-Fischer-Titration</b>	Ausfällen des Wassers aus dem Produkt durch chemische Reaktion	Kristallwasser physik. und chem. gebundenes Wasser	Länge/Volumen [%v/v]
<b>Wasseraktivitätsmessung</b>	Ausgleichsfeuchte unmittelbar über oder im Produkt,	freies Wasser wenig gebundenes Wasser	Temperatur [°C Taupunkttemp.]
<b>Calciumcarbid-, Calciumhydrid Verfahren</b>	Ausfällen des Wassers aus dem Produkt durch chemische Reaktion;	physik. und chem. gebundenes Wasser	Masse,Länge [%v/v]
<b>Analytische Laborverfahren</b>	chemische Reaktion Spektroskopie etc.	spezielle Wasserbindungen	verfahrensabhängig [%w/w], [%v/v], etc.

Tabelle 1 Charakterisierung der wichtigsten Referenzverfahren zur Materialfeuchtebestimmung

Die in Tabelle 1 genannten Referenzverfahren lassen sich für feste und flüssige Materialien anwenden. Auch in Flüssigkeiten kann Wasser als Gas oder in Form von Tröpfchen gelöst sein. Der Wassergehalt wird dementsprechend meist in Parts per Million (ppm) oder Prozent (%) angegeben. Mit der Methode der Wasseraktivitätsbestimmung können Messungen von gasförmigem Wasser in Flüssigkeiten vorgenommen werden. Unter Berücksichtigung der Flüssigkeitseigenschaften liegt eine direkte Rückführbarkeit der Messung auf den Taupunkt vor. Flüssiges Wasser (z.B. in Ölen) kann mit Hochfrequenzfeuchtesonden oder mit optischen Sensoren erfasst werden (Abb. 4). Eine Rückführung der Messung erfolgt meist über die Karl-Fischer-Titration oder die Thermogravimetrie.



[a] Wasseraktivitätssonde  
Messbereich  $\ll 1\%$

[b] Hochfrequenzsonde  
Messbereich  $> 3\%$

Abb. 4 Messung der Feuchte/Wassergehalt unterschiedlicher Konzentrationen in Flüssigkeiten

### 3.3. Kalibrierlabor für Materialfeuchtemessfühler

Nachdem beim zu prüfenden Messgerät (Prüfling) die Funktionstüchtigkeit des technischen Datenblattes nachgewiesen wurde, kann die Kalibration in Bezug auf das Feuchtemesssignal erfolgen. Eine Rückführung der Messergebnisse (z.B. elektrisches oder optisches Signal) auf einen nationalen Standard ist jedoch nicht möglich. Zur Durchführung der Kalibration von Materialfeuchtesonden werden daher Vergleichsmessungen durchgeführt. Teilproben einer Gesamprobe werden mit einem Referenzmessgerät und dem Prüfling gemessen. Erfüllt der Vergleich der Messungen die Anforderungen:

- die Messsonde (Prüfling) und das Vergleichsgerät (Referenz) arbeiten in der angegebenen Spezifikation
- die Messung wurde nach einem festen vorgegebenen Ablauf durchgeführt
- die Wiederholung der Messung unter gleichen Bedingungen führt zu gleichen Ergebnissen

kann die Kalibration als erfolgreich gelten.

Bei Messsonden, die nach dem Prinzip der Gleichgewichtsfeuchte arbeiten, ist deren Rückführbarkeit auf direktem Wege möglich. Da es sich in dem Falle um Gasfeuchtemessgeräte handelt, kann die Kalibration im oben beschriebenen Gasfeuchtemesslabor vorgenommen werden.

### 4. Kalibrierzertifikate für Feuchtemessfühler

Für Feuchtemessgeräte können je nach Art der Kalibration, unterschiedliche Zertifikate erstellt werden. Den Standard bildet das Werkszertifikat nach EN 10204. Dieses sollte beim Kauf dem Messfühler beiliegen. Auf diesem Zertifikat ist an mindestens 3 Messpunkten der Vergleich mit einem Referenzmessgerät dokumentiert. Das Werkszertifikat entspricht der Warenausgangskontrolle beim Hersteller. Sogenannte ISO- Zertifikate nach ISO TS 16949 können vom Hersteller oder von Prüflabors auf der Basis der ISO 9000 Zertifizierung ausgestellt werden. Die Kalibrierung erfolgt meist im Vergleich mit Referenzanlagen und Messsystemen, die auf den nationalen Standard rückführbar sind. Dokumentiert werden die Messunsicherheiten gegenüber den Referenzgeräten. Zertifikate nach EN ISO/IEC 17025 (sogenannte DKD-Zertifikate) können nur von akkreditierten Prüflabors ausgestellt werden. Es wird nicht nur bescheinigt, dass die Referenzgeräte dem nationalen Standard gleichwertig sind, sondern dass der gesamte Ablauf der Kalibration einem geprüften und überwachten Verfahren unterliegt. Es ist damit eine lückenlose Rückführbarkeit der Messung und der Messergebnisse auf den nationalen Standard möglich. Für alle Arten der Zertifikate gilt, dass zu den Messwerten auch die Messunsicherheiten und der Verfahrensablauf angegeben sein müssen.

## **5. Literatur**

- [1] R. Wernecke; V.Schwanke; D. Möhlmann; Measurement principle and -equipment for measuring humidity contents in the upper Martian surface; 37th ESLAB Symposium; 2003  
ESA/ESTEC, Noordwijk; the Netherlands
- [2] R. Wernecke; Fachbuch Industrielle Feuchtemessung; Wiley VCH Verlag Weinheim, 2003;  
ISBN 3-527-30285-9
- [3] Gasfeuchtemessung; Kenngrößen und Formelzeichen; VDI Richtlinie 35146; 2008