

Kalibrierung beim Kunden vor Ort

Peter Lau und Krister Stolt

SP - Swedish National Testing and Research Institute

Zusammenfassung

Es wird die Kalibrierung eines Coriolis Massendurchflussmessers in einer Gas-Befüllungsanlage mit Hilfe von vier bekannten Gasen und einer gravimetrischen Messmethode vorgestellt. Zur Feststellung der richtigen Referenzgasmenge wurden verschiedene Korrekturmaßnahmen berücksichtigt, mit denen sich die automatisierte prozesstechnische Befüllung verbessern und damit die Kalibrierung vor Ort genauer durchführen lässt.

Einleitung

Ein Kalibrierlaboratorium sieht den Nutzen einer Kalibrierung oftmals anders als der industrielle Kunde. Dieser gibt sich schon häufig zufrieden, wenn dasselbe Produktionsresultat zum gleiche Messergebnis führt. Bei der Anwendung eines kalibrierten Messgerätes kommen oft eine Reihe von Einflüssen hinzu, die das Messergebnis stärker beeinflussen, als die im Kalibrierschein angegebenen Korrekturen. Bei Durchflussmessungen sind dies oftmals Installationseffekte, der Einsatz von Medien mit leicht unterschiedlichen Eigenschaften oder nur eine andere Anwendungsmethode als die bei der Kalibrierung im Labor. Die Liste möglicher Fehlerbeiträge ließe sich leicht fortsetzen.

Manche dieser bekannten oder auch unbekanntenen Einflüsse lassen sich weitgehend eliminieren, wenn es gelänge, die Kalibrierung vor Ort durchzuführen. Bei manchen Messgeräten ist dies allerdings gar nicht anders möglich. Denkt man z. B. an große Behälterwagen oder an Bandwagen, so ist es leicht einzusehen, dass diese schwerlich im Labor kalibriert werden können. Ferner kann es auch vollkommen nutzlos sein, z. B. einen induktiven Durchflussmesser mit Wasser zu kalibrieren, der dann anschließend für magnetische Schlammmassen benutzt werden soll. Die magnetischen Eigenschaften des Schlammes verfälschen das magnetische Wechselfeld und damit die Messung mit schätzungsweise mehr als 5 %. Umgekehrt wäre es undenkbar, einen solchen Schlamm durch eine Kalibrieranlage zu fördern, sie wäre nach wenigen Sekunden nicht mehr brauchbar.

Die genannten Beispiele sollen zeigen, dass die Aufgabe, Kalibriermethoden zu entwickeln, die den Messfehler eines Messgerätes beim Kunden vor Ort ermitteln, eine lohnende Herausforderung ist. Deshalb stellen wir von der SP uns in erhöhtem Maß dieser Aufgabe, insbesondere für den Bereich der Durchflussmessung. Das nachfolgende Beispiel veranschaulicht, dass die Kalibrierung vor Ort auch ohne entsprechende Messmöglichkeiten im Labor erfolgreich sein kann und der Kunde hiervon zudem profitiert.

Messproblem des Kunden

Die Firma AGA produziert eine Reihe von Gasen in reiner Form, die anschließend in Flaschen gefüllt werden. Der Preis richtet sich nach der Menge, die man durch eine

Differenzwägung mit den leeren und den vollen Flaschen erhält. Seit einigen Jahren werden sechs Flaschen gleichzeitig gefüllt. Mit Hilfe eines Coriolis-Massendurchflussmessers und der Annahme gleicher Flaschenvolumina lässt sich die Bestimmung der Gasmenge bedeutend schneller und damit billiger erreichen.

Mengenmäßig untergeordnet, metrologisch aber bedeutungsvoll, ist das Abfüllen von Spezialgasen, die als Referenzgase mit Zertifikat verkauft werden. Dies sind Mischungen von mehreren Gaskomponenten mit einem dominierenden Anteil eines Grundgases. Abnehmer hiervon sind beispielsweise Laboratorien im Bereich der Medizin, des Umweltschutzes und der Automobilindustrie, die diese Gase zur Kalibrierung von Messgeräten verschiedenster Art nutzen.

Die AGA hat vor wenigen Jahren eine automatische Füllanlage aufgebaut, in der die verschiedensten „Gasrezepte“ mit Hilfe eines PC's in Kombination mit einem PLC-System und einem Coriolis-Massendurchflussmesser produziert und abgefüllt werden. Mittels einer gaschromatischen Prüfung wird für jeden Flascheninhalt ein Zertifikat ausgestellt. Dies ist ein umständlicher und teurer Prozess, den die Firma AGA gerne durch die Kalibrierung des Coriolis-Zählers ersetzen möchte.

Kalibrierung vor Ort

Die an SP gerichtete metrologische Fragestellung war, ob die Kalibrierung des Massendurchflussmessers möglich wäre und wie dies die Messgenauigkeit bzgl. der Anteile der verschiedenen Gaskomponenten verbessert und damit die Rezepttreue gewährleistet. Man hatte versucht, die Flaschen während der Füllung zu wiegen, um die Teilmengen und damit deren Konzentration zu bestimmen. Die notwendige Messgenauigkeit ($\pm 1\%$ bei einer Mindestfüllmenge von 30 g, d.h. $\pm 0,3$ g bei einem Flaschengewicht von über 20 kg) war auch mit Pausen im Füllprozess nicht zu erreichen, was den Entwicklern der Anlage viel unnötige Arbeit eingebracht hatte.

Die automatische Füllanlage für zertifizierte Gasmischungen

Bild 1 zeigt eine typische Flaschenfüllung nach Kundenwunsch, wie z. B. 30,5 g der Gaskomponente 1, 40,8 g der Komponente 2, 122 g der Komponente 3 und 4,95 kg Grundgas. Den für die nachfolgende Betrachtung relevanten zentralen Teil der Füllanlage zeigt Bild 2. Der Grundgedanke der gefragten Kalibrierung ist es, sowohl den Messfehler des Massendurchflussmessers M als auch den Füllfehler zu erfassen. Letzteres ist normalerweise nicht Aufgabe der Kalibrierung, ist aber stark von ihr abhängig, da die Mengensteuerung direkt auf das akkumulierte Massensignal zurückgreift.

Der Füllvorgang startet mit der Evakuierung der gesamten zentralen Anlage (die Flasche wird schon vorher evakuiert). Bevor die erste Gaskomponente gefüllt wird, ist das Flaschenventil offen und alle anderen Ventile, auch das Steuerventil R , sind geschlossen. Zum Füllen der ersten Komponente öffnet eines der Ventile zu den verschiedenen Gaslinien, wobei das Gas bis zum Einstellen eines Druckausgleiches am Messgerät M vorbei zum geschlossenen Ventil R strömt. Die von M gemessene und über den PLC an den PC weitergeleitete Menge im Buffervolumen $V1$ wird von der Registrierung verworfen. Das Programm öffnet das Steuerventil R , so dass das Gas in die Flasche strömen kann. Dabei gelangt die verworfene Gasmenge von $V1$ in die Flasche. Kurz vor Erreichen des Sollwertes, der mit dem gemessenen Massenwert von M verglichen wird, schließt das Steuerventil. Hierbei wird ständig kontrolliert, den geplanten Wert weder zu über- noch unterschreiten.

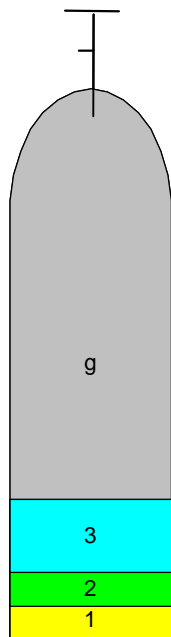


Bild 1. Spezialgasflasche mit 3 Gaskomponenten und Grundgas.

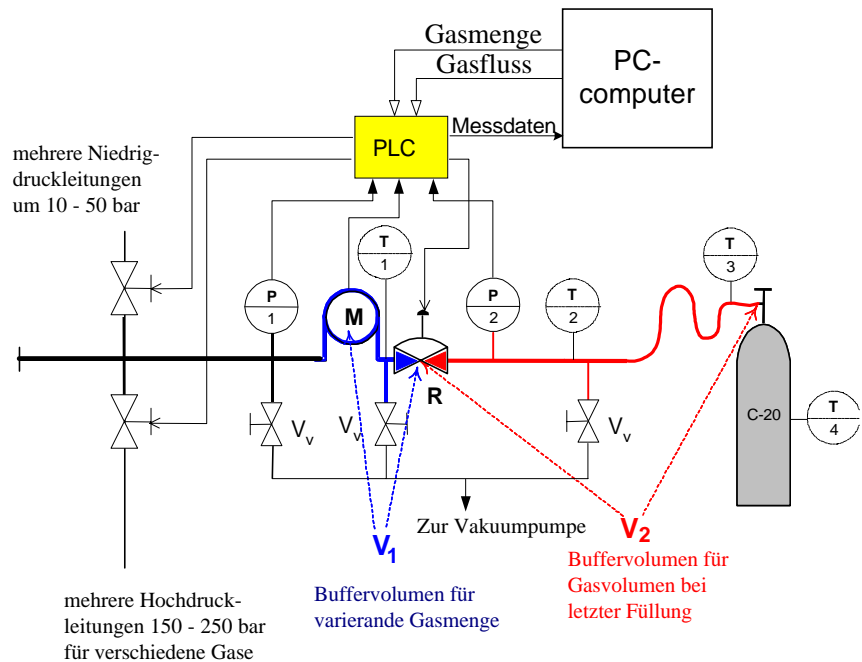


Bild 2. Schematische Darstellung der automatischen Abfüllanlage. **M** Massenzähler, **R** Steuerventil mit Balg, zwei ständig eingebauten Druckgebern **P1** und **P2** und vier nur für die Kalibrierung angebrachten Temperaturfühlern **T1** bis **T4**. Alle Ventile sind durch das Programm gesteuert.

Nach Abschluss des ersten Füllschrittes hat das Gas in der Leitung vor dem Steuerventil **R** den momentanen Netzdruck und hinter dem Steuerventil **R** den Flaschendruck. Hierbei wird die Gasmenge in **V1** gemessen und registriert. Bevor die nächste Gaskomponente zugeführt wird, wird die Leitung vor **R** vollautomatisch evakuiert. Hierbei entweicht die registrierte Gasmenge in **V1**. Danach öffnet das Ventil zur zweiten Gaslinie, die Leitung bis zu **R** wird erneut gefüllt und die Gasmenge zwischen **M** und **R** registriert. In dem Augenblick, wo **R** für die zweite Gaskomponente öffnet, wird aufgrund des höheren Leitungsdruckes das Gas in der Leitung zwischen **R** und der Flasche in dieselbe gedrückt. Somit gelangt die Menge im Buffervolumen **V2**, die im vorhergehenden Schritt registriert wurde, ebenfalls in die Flasche.

Wenn das Erreichen des Sollwertes der Rezeptur vom Durchflussmesser **M** angezeigt wird, steht wieder eine Teilmenge im Buffervolumen **V2**. Dieses Gas erreicht erst im nachfolgenden Füllvorgang die Flasche. Das im Buffervolumen **V1** befindliche Gas geht im nachfolgenden Evakuierungsprozess verloren und gelangt nicht mehr in die Flasche. Diese Menge entspricht, zumindest dem Steuerprogramm nach, genau der Menge, die bei jedem neuen Füllschritt zwar den Durchflussmesser **M** auf dem Weg zum geschlossenen Steuerventil **R** passiert, aber nicht berücksichtigt wird.

Es ist leicht einzusehen, dass es keinen großen Sinn machen würde, den Massenzähler **M** aus diesem System auszubauen, in ein Kalibrierlabor zu verfrachten und dort die Kalibrierungsmessungen bei sehr stabilen Verhältnissen durchzuführen. Zum einen stehen uns bei SP weder Gase noch eine passende Anlage zur Verfügung. Zum andern aber, und dies ist das Hauptargument, wären solche Resultate nicht sehr relevant, um die eigentliche Fragestellung befriedigend zu beantworten. Aus der bisherigen Beschreibung geht nämlich hervor, dass der Massenzähler mit sehr verschiedenen Gasen, sehr unterschiedlichen Durchflussraten und dynamischen Druckverhältnissen betrieben werden muss und dass die Steuerungsabläufe sicher großen Einfluss auf das Messergebnis haben werden. Die Frage der Füllgenauigkeit würde sich mit all den fülltechnischen Details auch aus einem Kalibrierschein ablesen lassen.

Das alles waren Gründe dafür, eine gravimetrische Kalibrierung direkt in der Anlage vorzunehmen und dabei die Arbeitsmethode eines normalen Befüllungsvorganges so weit wie möglich zu berücksichtigen. Dies galt um so mehr, als es bereits für die Wägung sehr gute Voraussetzungen gab. Im Grunde genommen waren fast alle Voraussetzungen gegeben, die Aufgabe im Betrieb selber zu lösen. Was fehlte, war die methodische Arbeitsweise, eine gravimetrische Kalibrierung wirklich durchzuführen.

Das imitierte Füllschema

Einleitende Versuche, die Wiederholbarkeit des Massenzählers für verschiedene Gassorten und Gasmengen separat festzustellen, zeigten, dass aus metrologischer Sicht der Ablauf der Befüllung nicht optimal gewählt war. Auf Grund einer vorausgehenden Analyse der wichtigsten Faktoren für die Messunsicherheit wurden einige Änderungen durchgeführt. So wurde beispielsweise festgestellt, dass das Steuerventil **R** zu früh geöffnet wurde, noch bevor ein stabiler Druck vorlag und auch zu schnell geschlossen wurde, noch bevor der wahre Sollwert erreicht war, woraufhin mehrmals programmgesteuert nachgefüllt werden musste. Das Nachfüllung sollte eigentlich den Füllfehler minimieren. Es hatte aber auch großen Einfluss auf die Messbedingungen, speziell für die Streuung bei Wiederholungsmessungen. Eine sehr wichtige Erkenntnis, vielleicht die wichtigste, wurde somit bereits vor Beginn der eigentlichen Arbeit gewonnen. Zum einen wurde die Steuerung verändert, z. T. nur verlangsamt, zum anderen wurde festgelegt, dass kleine Mengen nicht mehr aus dem Hochdrucknetz stammen sollten. Statt dessen wurden die Komponenten aus Flaschen mit festeingestellten Reduzierventilen in die Anlage geleitet, was zwar zu geringeren Massendurchflüssen und längeren Füllzeiten aber zu präziseren Füllungen führte. Eine andere wichtige Erkenntnis dieser Vorversuche war, dass eine praktikablere Methode zur Bestimmung von Messfehlern gefunden werden muss, ohne die eigentliche Messaufgabe zu vernachlässigen. Der Gedanke war nämlich der, dass in Zukunft das Personal für die Befüllung die Kalibrierung durchführt und das SP die Arbeit überwacht, die Daten zusammenstellt, verschiedene Korrekturen anbringt und den Kalibrierschein ausstellt.

Für die Kalibrieraufgabe wurden vier Gase ausgewählt: Stickstoff N_2 , Argon Ar, Helium He und Sauerstoff O_2 . Statt eine Referenzflasche für alle Füllungen zu benutzen, wurden aus Gründen der Zeitersparnis drei Aluminiumflaschen für jeweils eine Gassorte benutzt. Damit kamen insgesamt 12 Flaschen zur Anwendung. Diese wurden zuvor gereinigt, evakuiert und leer gewogen (1. Wägung). Die erste Flasche einer Gassorte wurde mit einer kleinen Menge Δm_t Testgas gefüllt und danach von der Anlage getrennt und gewogen (2. Wägung). Danach wurde sie erneut angeschlossen und mit einer größeren Menge desselben Gases Δm_g (Grundgas) gefüllt und wieder abgehängt und zum dritten Mal gewogen. Im Unterschied zur ersten Flasche wurde die zweite mit der doppelten Menge und die dritte mit der dreifachen Menge Testgas, d.h. $2 \Delta m_t$ respektive $3 \Delta m_t$ gefüllt, bevor die jeweils zweite Wägung stattfand. Die Grundgasmenge Δm_g war bei allen drei Flaschen die gleiche. Auf Grund dieses Schemas konnte die Wiederholbarkeit sowohl für kleine als auch große Mengen mit wenigen Füllungen beurteilt werden.

Messfehler – Füllfehler

Als Messfehler wird die Differenz definiert, die sich zwischen dem vom Computer angezeigten, vom Massenzähler gelieferten Wert und dem Wert der Massendifferenz zweier Wägungen ergibt, nachdem die notwendigen Korrekturen vorgenommen wurden.

Für jede Wägung wurden die Flaschen sehr vorsichtig von der Füllanlage in einen eigens dafür reservierten Wägeraum gefahren, dort temperiert und dann gewogen. Dies geschah hängend unter einem Massenkompator (Mettler Toledo Modell ID5/KB50). Der Massenkompator war auf einer Konsole unterhalb der Raumdecke angebracht und vor

eventuellem Luftzug geschützt. Die Belastung erfolgte über einen speziellen Bügel mit einem am unteren Ende befindlichen Ring. Ein Doppelhaken griff in diesen Ring und in ein Loch des Flaschenkragens. Ein Hebewagen erleichterte das Anhängen der Flasche. Das Wägen ließ sich mit einer Streuung von wenigen Skalenteilen durchführen.

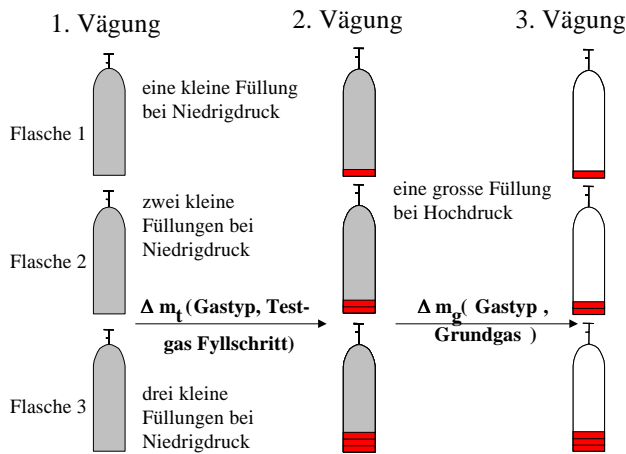


Bild 3. Wägeschema für eine Gassorte mit ein-, zwei oder drei kleinen Teilmengen Testgas und einer großen Menge Grundgas.

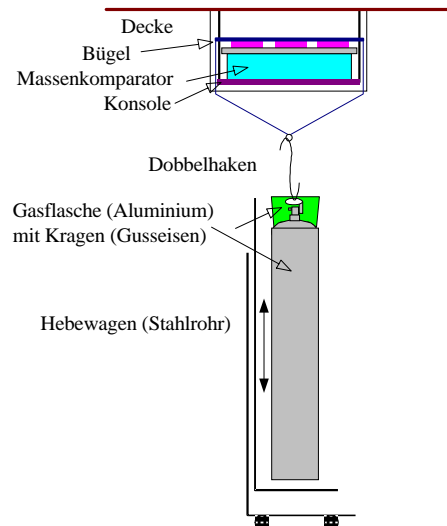


Bild 4. Massenkomparator zum Wiegen der 12 Gasflaschen mit unterschiedlichem Gasgehalt.

Im Gegensatz zu realen Spezialgemischen, die normalerweise aus unterschiedlichen Komponenten bestehen, bestanden hier alle Teilmengen aus der gleichen Gassorte. Da die hier eingesetzten Gase sehr unterschiedliche Atomgewichte haben, wurden folgende Testgas- und Grundgasmengen vereinbart, um vergleichbare Verhältnisse bezüglich des resultierenden Flaschendruckes zu schaffen:

N₂ Stickstoff: $\Delta m_t = 100$ g; $\Delta m_g = 4500$ g
 Ar Argon: $\Delta m_t = 200$ g; $\Delta m_g = 6080$ g
 He Helium: $\Delta m_t = 30$ g; $\Delta m_g = 637$ g
 O₂ Sauerstoff: $\Delta m_t = 100$ g; $\Delta m_g = 3700$ g

Korrekturen

Um mit der Differenzwägung die wahre Gewichtszunahme als Vergleichswert festzustellen, war es notwendig, eine Reihe von Korrekturen durchzuführen. Sechs von ihnen bezogen sich auf den Wägewert der Massendifferenz, zwei dagegen auf den Unterschied zwischen der vom Massenzähler registrierten und der in der Flasche physikalisch wirklich gesammelten Gasmenge. Die hierzu notwendigen Informationen lieferten die beiden fest installierten Druckgeber P₁ und P₂ sowie die vier Temperaturfühler T₁ bis T₄, die auf die Rohr- und Schlauchleitungen sowie auf die Flaschen wärmeisoliert aufgeklebt waren. Es handelte sich hierbei um Thermistoren, die paarweise selektiert und in eine Papierbahn eingebettet waren. Für die Bestimmung der Luftdichte wurden handelsübliche Geräte für Luftdruck, Lufttemperatur und Luftfeuchte benutzt.

Nachfolgend aufgeführt ist die Liste der Korrekturen:

Korrektur A :	Nichtlinearität der Waage
Korrektur B :	Konvektionseffekte bei von der Luft abweichenden Temperaturen
Korrektur C :	Magnetische Wechselwirkung mit der Umgebung, in erster Linie mit dem Hebewagen
Korrektur D :	Dichteabweichung des Wägegutes von den Massennormalen, die bei der Waagenkalibrierung benutzt wurden
Korrektur E:	Unterschiedlicher Luftauftrieb zwischen den beiden Wägungen aufgrund geänderter Luftdichte an zwei Tagen
Korrektur F:	Unterschiedlicher Luftauftrieb zwischen den beiden Wägungen auf Grund der Druckausdehnung des Flaschenvolumens
Korrektur G:	Steuertechnisch nicht korrekt registrierte Gasmenge im Buffervolumen V1
Korrektur H:	Kalibriertechnischer Gasverlust aus dem Buffervolumen V2 bei Abhängen der Flasche vor der Wägung

Korrektur A: Um die Nichtlinearität der Waage im relevanten Bereich (25 – 35 kg) zu prüfen und entsprechende Korrekturen vorzunehmen, wurde anstatt einer Flasche eine Plattform an die Waage gehängt. Durch das Aufsetzen von Gewichtsstücken konnten dann die Flaschenmasse und die verschiedenen Gasmassen simuliert werden. Das Ergebnis der auf Differenzmessung kalibrierten Waage ist in Bild 5 dargestellt. Bild 6 zeigt die Korrekturfunktion für unterschiedliche Füllmengen, die sich für genaue Massendifferenzmessungen ganz allgemein benutzen lässt. Dies ist für viele andere Wägungen von Gasflaschen auch bedeutungsvoll, wurde bisher aber nie bei Wägungen beachtet.

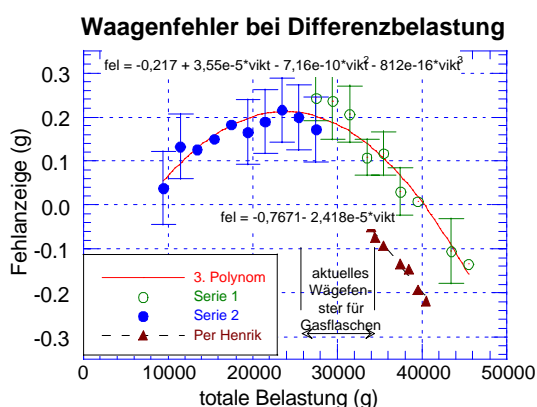


Bild 5. Die Nichtlinearität der Waage – experimentelle Werte und angepasste Kurve in Form eines Polynoms dritten Grades.

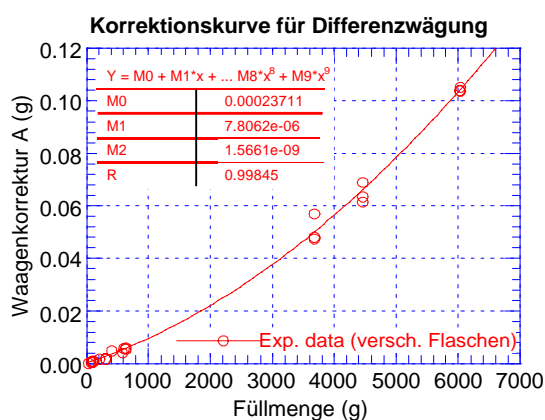


Bild 6. Polynom zweiten Grades als Korrekturfunktion Δm_A für Massendifferenzmessungen. Auch im Füllbetrieb verwendbar.

Korrektur B: Beim Befüllen der Flaschen werden diese - je nach Gastyp – deutlich kälter oder wärmer als die umgebende Luft. Die einsetzende Konvektion an der Flasche hebt diese Temperaturdifferenz mit der Zeit aber wieder auf. In den Vorversuchen wurde ein Konvektionsmodell getestet, das ursprünglich für Gewichtsstücke entwickelt worden ist, jetzt aber mit gutem Erfolg auch den zeitlichen Abkühlereffekt und seinen Einfluss auf das Flaschengewicht richtig wiedergibt.

$$B: \Delta m = -9,2 \cdot 10^{-7} \cdot A \cdot h^{1/4} \cdot \Delta T^q$$

Hierbei bedeuten A die vertikale Mantelfläche [cm²], h die Flaschenhöhe [cm], ΔT die Temperaturdifferenz der Flaschenoberfläche zur umgebenden Luft [K] und q eine Konstante, die mit $q=1$ genügend genau die gemessene Massenerleichterung beschreibt. Bei Vorversuchen konnten während der Befüllung kleinerer Flaschen Temperaturanstiege von über 15 °C festgestellt werden. Dies führte zu einem Fehler von 0,3 g bei der Massenbestimmung.

Während der eigentlichen Kalibriermessung wurde von dem Modell jedoch kein Gebrauch gemacht. Statt dessen wurden die gefüllten Flaschen während der Nacht temperiert und erst am nächsten Morgen gewogen. Die relativ geringen Temperaturdifferenzen (typisch < 0,3 °C) wurden lediglich zur Abschätzung der Messunsicherheit bezüglich der Konvektionskomponente herangezogen.

Korrektur C: Der Kragenschutz, den die AGA für die Gasflaschen einsetzt, ist aus Gusseisen, der Aufhängehaken aus Edelstahl und der Hebewagen besteht komplett aus einem Eisengestell. Es ließ sich daher vermuten, dass eine magnetische Wechselwirkung zwischen diesen Materialien die Differenzmessung beeinflusst. Nach einer Versuchsreihe mit unterschiedlichen Abständen und Winkeln konnte jedoch innerhalb des Streubereiches der Wägung ($\pm 0,02$ g) keine systematische Wirkung festgestellt werden. Es wurde somit keine Korrektur vorgenommen, wohl aber ein Unsicherheitsbeitrag abgeschätzt, der durch die erhaltene Streuung begrenzt war.

Korrektur D: Die Waage wurde mit Hilfe von rostfreien Gewichtsstücken (Dichte 8000 kg/m³) kalibriert, die Dichte der gefüllten Gasflaschen war aber deutlich geringer. An dieser Stelle wäre es metrologisch korrekt eine weitere Korrektur einzuführen. Da dieser Wägefehler aber bei beiden Wägungen bzgl. der Bestimmung einer Massendifferenz auftritt, wird er eliminiert. Voraussetzung ist allerdings, dass die übrigen Wägeinflüsse wie z. B. das Flaschenvolumen und die Luftdichte konstant bleiben.

Korrektur E: Da die zu vergleichenden Wägungen in relativ großen zeitlichen Abständen durchgeführt werden, muss damit gerechnet werden, dass sich die Luftdichte zwischen den Wägungen ändert. Diese wurde auf traditionelle Weise vor und nach jeder Wägeserie für eine Gassorte bestimmt und die entsprechende Luftauftriebskorrektur angebracht, was zu folgender Korrektur führte.

$$E: \quad \Delta m_E = V_{Fl} \cdot (\rho_{a2} - \rho_{a1})$$

Hierbei wird von einem konstanten Flaschenvolumen V_{Fl} ausgegangen, und ρ_{a2} respektive ρ_{a1} stellen die Luftdichte bei der ersten und zweiten Wägung dar.

Korrektur F: Die bei der Korrektur E gemachte Annahme, dass das Volumen konstant bleibt, ist nicht ganz korrekt. In erster Näherung steigt nach der Befüllung der Druck in der Flasche und sie dehnt sich damit proportional zum Flaschendruck aus. Der Ausdehnungskoeffizient für die benutzte Flaschengröße war zu $0,5 \cdot 10^{-3}$ l/bar bestimmt worden. Damit lässt sich folgende Korrektur anbringen.

$$F: \quad \Delta m_F = -\Delta V \cdot \rho_a = (P_2 - P_1) \cdot 0,5 \cdot \rho_a,$$

wobei Δm_F die scheinbare Massenabnahme, P_1 und P_2 den Flaschendruck bei der ersten und zweiten Wägung darstellen und ρ_a die Luftdichte der zweiten Wägung bezeichnet.

Korrektur G: Die Gleichheit der Gasmenge im Buffervolumen V_1 ist nur sehr bedingt erfüllt. Die vor Öffnung des Steuerventils R nicht registrierte Menge, die nach Öffnung in die Flasche strömt, hängt hauptsächlich vom Leitungsdruck vor dem Öffnen ab. Die Menge, die nach dem Schließen von R in der Leitung zwischen M und R steht und gemessen wird, hängt

vom Leitungsdruck am Ende der Füllperiode ab. Sie wird aber nach Schließen von **R** von der Vakuumpumpe abgesaugt. Die Korrektur G soll dies berücksichtigen.

$$G: \quad G_i = m_{V_1} = \frac{V_1 \cdot M}{R} \left(\sum_{k=1}^i \left(\frac{P_1(e_k)}{z(e_k) \cdot T_1(e_k)} - \frac{P_1(f_k)}{z(f_k) \cdot T_1(f_k)} \right) \right)$$

Diese Korrektur hängt in erster Linie vom eingeschlossenen Buffervolumen V_1 sowie der Differenz der Gasdrücke $P_1(e_k)$ nach Füllung und $P_1(f_k)$ vor Füllung ab. Wenn sich aber die Temperatur T_1 vor dem Öffnen und nach dem Schließen von **R** ändert, muss dies mit in die Korrektur aufgenommen werden. Außerdem ist die Massendifferenz proportional zum Molgewicht M des Gases und umgekehrt proportional zur allgemeinen Gaskonstanten R . Diese Korrekturen müssen bei jedem Füllschritt k erneut vorgenommen werden, was bei Flasche 2 und 3 einer Gassorte zu einer Akkumulation führt.

Korrektur H: Die im Buffervolumen V_2 befindliche Menge Gas wird in allen Füllschritten gemessen, aber erst im nachfolgenden Füllschritt von der Flasche aufgenommen. Dies gilt jedoch nicht für die letzte Gaskomponente, deren Bufferanteil verloren geht, sobald das Flaschenventil geschlossen und die Flasche von der Füllanlage abgehängt wird. Auch hier kann deshalb mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung dieser Gasverlust an die Atmosphäre im letzten Füllschritt berechnet werden.

$$H: \quad H = m_{V_2} = \frac{V_2 \cdot P_2 \cdot M}{z \cdot R \cdot T_2}$$

Der Gasverlust hängt natürlich analog zur Korrektur G von dem eingeschlossenen Buffervolumen V_2 , und dem Gasdruck P_2 ab. Dagegen ist die Menge umgekehrt proportional zur Kompressibilität z , der allgemeinen Gaskonstanten R und der Gastemperatur, die vor der Wägung von den Sensoren T_2 und T_3 gemessen wird.

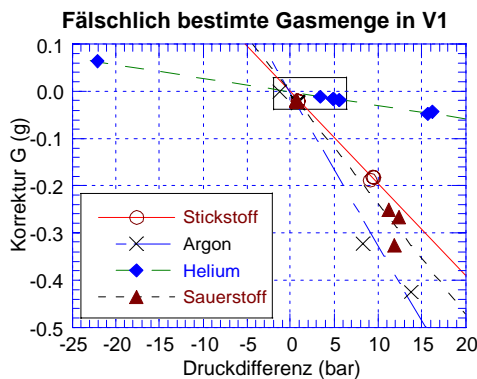


Bild 7. Korrektur G für fehlerhaft registrierte Gasmenge im Buffervolumen V_1

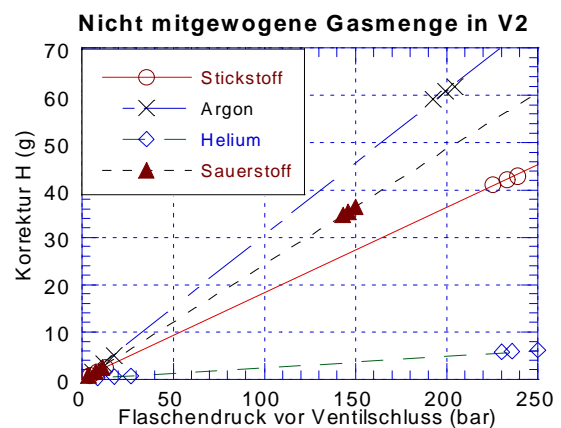


Bild 8. Korrektur H für fehlerhaft registrierte Gasmenge im Buffervolumen V_2 in Abhängigkeit vom Flaschendruck.

Die Bilder 7 und 8 zeigen das Resultat der Korrekturen G und H . Bis auf zwei Ausnahmen war der Druck P_1 vor der Öffnung von Steuerventil **R** immer größer, z. T. mit bis zu 18 bar. Das bedeutet, dass die gefüllte Gasmenge Δm_1 (vorher), die vom System gemessen aber verworfen wird, auch im Normalbetrieb größer ist als die bei Beenden eines Füllschritts gemessene aber nicht gefüllte Menge Δm_1 (nachher). Die Korrekturen belaufen sich auf -0,02 g bei Helium und bis zu -0,42 g bei dem schweren Gas Argon. In Bild 7 sind vier Korrekturkurven gezeigt. Nach der Normierung auf das Molekulargewicht fallen diese

praktisch aufeinander und könnten durch eine Gleichung ersetzt werden, die auch im normalen Füllprozess permanent benutzt werden kann. Die wichtigsten Informationen liegen dem System ohnehin vor. Auf diese Weise lässt sich die Füllgenauigkeit erhöhen.

Das Gleiche gilt entsprechend für die in Bild 8 gezeigte Korrektur H. Hier sind die Korrekturwerte, die von der Gassorte abhängen, mit bis zu 60 g deutlich höher. Dies ist natürlich für die Berechnung einer Referenzmenge bei der Kalibrierung zu berücksichtigen. Der entsprechende Betrag ist aber auch für den regulären Füllbetrieb gültig und lässt sich dort relativ leicht vom gemessenen Wert abziehen.

Die verschiedenen Korrekturen tragen unterschiedlich stark zum Referenzwert der vom Massenzähler bestimmten Gasmenge bei. In Bild 9 sind sie der Größe nach aufgetragen. Dass der Konvektionsbeitrag so gering ausfiel, ist der extrem langen Wartezeit von 12 bis 15 Stunden zwischen Füllung und Wägung zuzuschreiben, die im normalen Füllablauf undenkbar wäre.

Die Größe der Korrekturen

- H verlorenes Gas aus V2 : 62 g (argon) 0,24 g (helium)
- G Druckunterschied in V1: 0,43 g (argon) 0,02 g (helium)
- E Unterschied Luftauftrieb : 0,17 g till 0,007 g
- F Expand Flaschenvolumen 0,14 g till 0,01 g
- A Nichtlinearität der Waage : 0,10 g till <0,01 g
- C Magnetische Kräfte <0,02 g verschwindet in Streuung
- B Konvektion: <0,006 g entspricht 0,3 Grad Unterschied zwischen Flasche und Luft
- D Dichteunterschied Gas : insignifikant

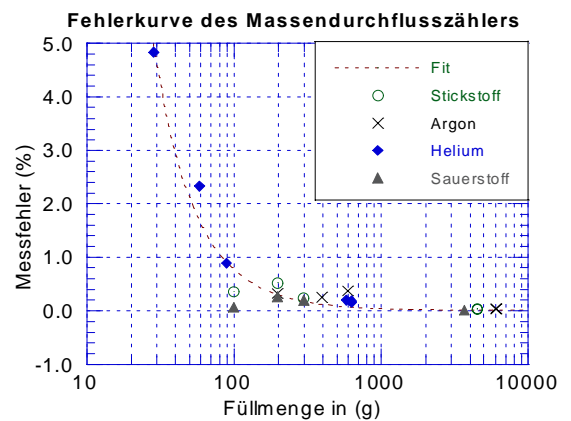


Bild 9 Die acht diskutierten Korrekturen zur Findung der Referenzgasmenge der Größe nach aufgeführt.

Bild 10 Der relative Messfehler in Abhängigkeit von der gemessenen Füllmenge aufgetragen.

Bild 10 zeigt im Gegensatz zu einer herkömmlichen Fehlerkurve den relativen Messfehler, d.h. die Fehlanzeige des Massenzählers bezogen auf die gemessene Füllmenge. Im Bild sind die vier Gase getrennt aufgeführt, und gleichzeitig ist eine für alle Gase gefittete Fehlerkurve dargestellt. Der Messfehler sinkt bei größeren Füllmengen bis unter 0,1 %, während er bei den kleinen Heliumwerten Prozentgrößen erreicht. Dies liegt weniger an den Füllmengen, obwohl sie eine wichtige Rolle für den so definierten relativen Fehler spielen. Vielmehr macht sich bemerkbar, dass der Durchflussmesser sehr genau arbeitet, wenn er bei seiner optimalen Massenrate von 15 g/s betrieben wird. Dies war bei den kleinen Heliumfüllungen aber nicht der Fall.

Messunsicherheit

Für die Bestimmung der Messunsicherheit für die gravimetrische Kalibriermethode sind eine Reihe von Beiträgen zu berücksichtigen. Die wichtigsten Beiträge kommen von den systembedingten Korrekturen für fälschlich registrierte Gasanteile, da Druck und Temperatur sowie die Größe der Buffervolumina V_1 und V_2 nicht genau bekannt sind. Wichtig sind noch die begrenzte Auflösung des Massenzählers und einige wenige wägebedingte Beiträge. Alle Beiträge sind in Bild 11 aufgeführt und in Relation zu den ausgeführten Korrekturen gesetzt. Im besten Falle beträgt die erweiterte Unsicherheit mit $\pm 0,11$ g etwa ein Drittel der gewünschten Fehlergrenze von 0,3 g. Der ungünstigste Fall tritt bei schweren Gasen wie

Argon auf. Hier beträgt die erweiterte Unsicherheit $\pm 0,31$ g und ist damit genauso groß wie die gewünschte Fehlergrenze. Für diese Gase ist die akzeptable Fehlergrenze aber höher, weil dort eher größere Massen gemessen werden.

		auf Standard-niveau 1σ	bei 95 %-tiger Deckung
u	Unsicherheit der Massenzählerkalibrierung	0,055 g - 0,152 g	$\pm 0,11 - 0,31$ g
u_1	Unsicherheit bei der Wägung hängender Flaschen	0,0425 g	
	<ul style="list-style-type: none"> — Uns. Waagenkalibrierung <ul style="list-style-type: none"> — Uns. bei Gewichten — Uns. bei Waagenauflösung — Uns. Waageninstabilität — Uns. Streuung zwischen wiederholten Wägungen 		
u_2	Uns. bei durchgeführten Korrekturen für Waagenfehler A		ausgeführte Korrekturen:
	<ul style="list-style-type: none"> — kleine Massendifferenzen — grosse Massendifferenzen 	0,0008 g	0,02 g
u_3	Uns. durch Konvektion B	0,002 g	
u_4	Uns. durch magnetische Kräfte C	0,006 g	
u_5	Uns. durch ausgebliebene generellen Luftauftriebskorrektur D	0,0001 g	
u_6	Uns. bezügl. Korrektur für Luftdichteänderungen E	0,004 g	<0,01 – 0,17 g
u_7	Uns. bezügl. Luftauftriebskorrektur für Flaschenvolumenänderung F	0,017 g	0,01 – 0,14 g
u_8	Uns. bei Korrektur für Gasmengenänderung in V1 G	0,0002 - 0,025 g	0,2 – 0,43 g
u_9	Uns. bei Korrektur für Gasmengenverlust in V2 H	0,005 - 0,139 g	0,24 – 62 g
u_{10}	Uns. durch Auflösung bei Massenzähler	0,029 g	

Bild 11. Bild über die Struktur der Unsicherheitsbeiträge für die gravimetrische Messmethode.

Schlussfolgerungen

Selbstverständlich könnte der in der Befüllungsanlage benutzte Massenzähler ausgebaut und im Labor kalibriert werden. Die erhaltene Information würde in einer Fehlerkurve in Abhängigkeit vom Massendurchfluss dargestellt werden. Statt verschiedener reiner Gase könnte Luft als Medium benutzt werden und die Arbeit könnte mit einer anderen Technik genauer, bedeutend schneller und damit auch billiger ausgeführt werden. Weshalb also vor Ort beim Kunden kalibrieren?

In diesem speziellen Fall und wahrscheinlich auch in vielen anderen Situationen führt eine Kalibrierung in der Anlage zu Informationen und Erkenntnissen, die für die entsprechende Mess- und Steuerungsaufgaben besser verwertbar sind. Dies gilt hier beispielsweise für die Fehlerkurve als Funktion der Füllmenge unabhängig von der Gassorte bei zwei vorgegebenen Massendurchflüssen, die das System zu erhalten sucht. Wie bereits dargestellt, mussten für die gravimetrische Kalibrierung eine Reihe von Korrekturen ausgearbeitet werden. Diese haben sowohl wägetechnische und als auch steuerungstechnische Bedeutung. Es muss jedoch herausgestellt werden, dass diese Korrekturen zum großen Teil für andere Abfüllanlagen bei der AGA auch Geltung haben.

In der speziellen Anlage können als Resultat der Kalibrierung mit zugehöriger Systemanalyse sowohl Messwerte „online“ korrigiert werden als auch die verschiedensten Rezeptprogramme steuerungstechnisch merkbar verbessert werden. Letzteres war zwar nicht die ursprüngliche Zielsetzung, ist aber vom Ergebnis her gesehen für den Kunden wichtiger als das eigentliche Ergebnis der Kalibrierung. Es rechtfertigt für den Kunden den Mehraufwand verglichen mit einer laborbedingten Kalibrierung, die nicht alle prozesstechnischen Randbedingungen berücksichtigt. Ganz besonders vor dem Hintergrund der Erststellungs-

kosten der Software, die von freischaffenden Betriebsberatern ohne einschlägige messtechnische Kenntnisse erstellt wurden, sind die zusätzlichen Kalibrierkosten eher sehr gering.

Bei SP glauben wir weiterhin ganz allgemein, dass die Augen eines Metrologen in prozesstechnischen Messaufgaben Fehler entdecken, die möglicherweise entscheidend sind, aber oftmals unentdeckt bleiben. Im aktuellen Beispiel war dem Kunden bereits bekannt, dass Flaschen wegen der Exzentrizität von Waagen am besten hängend gewogen werden, was auch das Problem mit magnetischen Feldern mindern kann. Neu war, dass warme oder kalte Flaschen konvektionsbedingt die korrekte Wägung erschweren. Auch Korrekturen für variierende Luftdichten bei Wägungen an verschiedenen Tagen wurden bisher nicht vorgenommen, obwohl dies manchmal notwendig zu sein schien. Weiterhin wurde der benutzte Massenkilibrator als Waage nie in Frage gestellt. Der benutzte Kalibrierdienst verfügte nicht einmal über die nötige Gewichtsklasse, um ihn zu kalibrieren.

Ein metrologisch wichtigerer Aspekt sollte mit Hilfe von Bild 10 angesprochen werden. Bei kleinen Füllmengen (um 30 g) ist sowohl der relative als auch der absolute Messfehler recht groß. Der Hauptgrund hierfür ist der trotz langer Füllzeit zu niedrige Massendurchfluss von 6 g/s. Bei niedrigen Drücken und besonders bei der Befüllung mit dem leichten Helium mussten noch geringere Durchflusswerten (0,2 g/s) eingestellt werden. Dies zu konstatieren und Verbesserungsvorschläge zu machen wäre jedem gelungen, der sich diese Frage gestellt hätte. Das man sich diese Frage erst gar nicht stellt, hängt wohl damit zusammen, dass Ingenieure, die sich mit steuertechnischen Problemen auseinandersetzen, oftmals Messinformationen unkritisch gegenüberstehen und diese als gegeben hinnehmen.

Das obige Beispiel lässt sich unserer Erfahrung nach verallgemeinern, woraus sich ein wichtiger Schlusssatz ableiten lässt. Eine Kalibrierung vor Ort führt die Metrologie direkt zur konkreten Problemstellung des Kunden. Daraus können dem interessierten Kunden, wie hier ausgeführt, eine ganze Reihe mess- und steuerungstechnischer Vorteile erwachsen, die eine Laborkalibrierung nicht ergeben kann.