7 Flussmessungen

Um das Entladungsrohr mit dem Plasmagas Argon, dem Makeupgas Sauerstoff und dem externen Standard Propen zu versorgen sind mehrere Flussregler sowie die offene Kopplung zur Einleitung der Gase in den GCMIP-MED eingesetzt worden. Die Flussregler müssen kalibriert und der Gasstrom durch die offene Kopplung muss bestimmt werden.

7.1 Der Massenflussregler

Beim Massenflussmesser MFR_1 (siehe Abbildung 6.1-1) handelt es sich um einen Regler von Brooks mit der Modellbezeichnung 5850E. Der Regler ist vom Hersteller auf Argonflüsse zwischen 1 und 50 ml/min bezogen auf Standardbedingungen (0°C = 273,15 K und 101,325 kPa) kalibriert worden. Laut Herstellerangaben liegt die maximale Abweichung zwischen dem vom Regler eingestellten Fluss und dem durch den Anwender vorgegebenen Fluss bei 0,5 ml/min. Ist die Temperatur konstant, so beträgt die Reproduzierbarkeit 0,125 ml/min. Es muss aber bei nicht konstanter Temperatur mit einer Drift von 0,0375 ml/min pro °C bei maximal 0,5 ml/min zwischen 10 und 50 °C gerechnet werden.

7.2 Der Propenflussregler

Für die Kapillarvordruckmessung von Propen wurde der Druckmessumformer Jumo dTRANS P01 der Firma Juchheim verwendet. Das Gerät kann Absolutdrücke von 0 bis 400 kPa erfassen. Der Druckaufnehmer ist so geschaltet, dass er ein Spannungsäquivalent von 0,396 Volt bei 0 kPa und 0,808 Volt bei 101,3 kPa ausgibt. Die ausgegebene Spannung abzüglich des Offset von 0,396 Volt ist direkt proportional zum Absolutdruck. Sie wird mit einem Digitalmultimeter erfasst. Es gilt:

$$P = K \cdot (U - 0{,}3964\,\mathrm{V}) = 246\,\frac{\mathrm{kPa}}{\mathrm{V}} \cdot (U - 0{,}3964\,\mathrm{V}) \tag{7.2-1}$$

P = Druck.

U = vom Druckaufnehmer ausgegebene Spannung.

K = Gerätekonstante des Druckmessumformers = 246,1 kPa/V ± 2kPa/V.

Der Fehler der Gerätekonstante ergibt sich aus der vom Hersteller des Druckmessumformers angegebenen maximalen Ungenauigkeit von 0,5% vom Endwert (400 kPa), welche einem Fehler von 2 kPa für jeden ausgelesenen Druck bzw. 2 kPa/V für K entspricht.

Die Abhängigkeit der Flussrate von der Spannung ist dadurch ermittelt worden, dass ein Absperrventil zwischen Flaschendruckminderer und Druckmessgerät geschaltet worden ist. Schließt man das Ventil bei evakuiertem Entladungsrohr (Restdruck 0,3 kPa), so kann der Fluss des Propens anhand des Druckabfalls in dem abgesperrten Leitungsstück ermittelt werden. Für den Propenfluss $F_{(t)}$ zum Zeitpunkt t bezogen auf Normbedingungen (273,15 K, 101,325 kPa) gilt:

$$F_{(t)} = \frac{-\frac{\partial P_{(t)}}{\partial t}}{P_{(t)}} \cdot V_{0(t)}$$

$$= \frac{-K \cdot \frac{\partial U_{(t)}}{\partial t}}{P_{(t)}} \cdot \frac{P_{(t)} \cdot V \cdot Z_0 \cdot T_0}{T_{(t)} \cdot Z_{(t)} \cdot P_0} = -K \cdot \frac{\partial U_{(t)}}{\partial t} \cdot \frac{V \cdot Z_0}{T_{(t)} \cdot Z_{(t)}} \cdot \frac{273{,}15\,\mathrm{K}}{101{,}3\,\mathrm{kPa}}$$

da

$$\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0 \cdot Z_0} = \frac{P_{(t)} \cdot V}{T_{(t)} \cdot Z_{(t)}} \text{ für reale Gase.}$$

(7.2-2)

$F_{(t)}$ = Fluss Zeitpunkt t.
t = Zeit ab dem Schließen des Ventils
$P_{(t)}$ = Restdruck in der Leitung zum Zeipunkt t.
$T_{(t)}$ = Temperatur zum Zeitpunkt t.
V = Volumen der Leitung.
$Z_{(t)}$ = Realgasfaktor gültig für das Propen in der Leitung zum Zeitpunkt t.
Z_0 = Realgasfaktor für Propen unter Normbedingungen.
P_0 = Normdruck (101,3 kPa).
T_0 = Normtemperatur (273,15 K).
$V_{0(t)}$ = Gasvolumen in der Leitung bezogen auf Normbedingungen.
$U_{(t)}$ = vom Messumformer ausgegebene Spannung zum Zeitpunkt t.

Das Volumen der Leitung V wurde nach Gleichung (7.2-3) anhand des Druckabfalls ermittelt, der auftritt, wenn statt der Propenversorgung ein bekanntes Referenzvolumen an das Absperrventil angeschlossen wird. Nach Öffnen des Ventils ist der Druckabfall ein Maß für das Leitungsvolumen. Gleichung (7.2-3) wurde mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung für ideale Gase aufgestellt, da für die Bestimmung von V der Propenflussregler vorübergehend an eine Wasserstoffflasche angeschlossen worden ist. Der Wasserstoff wie auch die im Referenzvolumen vorhandene Luft verhalten sich unter den gegebenen Messbedingungen annähernd wie ein ideales Gas.

$$V = \frac{P_A - P_R}{P_L - P_A} \cdot V_R$$

P_A = Druck nach Druckausgleich durch Öffnen des Absperrventils. (7.2-3)
P_L = Druck in der Propenleitung vor Öffnen des Absperrventils.
P_R = Druck im bekannten Referenzvolumen = aktueller Luftdruck.
V_R = bekanntes Referenzvolumen.

Als Referenzvolumen diente ein Teflonschlauch. Bei einer Temperatur von 24,3 °C passten 4,284 g Wasser in den Schlauch. Bei einer Dichte von 0,997 g/cm^3 entspricht diese Masse einem Volumen von V_R = 4,297 ml. Der Fehler dieser Volumenbestimmung kann vernachlässigt werden. Die Leitung vom Absperrventil bis zur Restriktion wurden insgesamt 5 mal mit Wasserstoff unter Überdruck gesetzt und nach Anschluss des Teflonschlauches gegen den im Schlauch herrschenden Druck von P_R = 101,3 kPa entspannt. Da P_R mit Hilfe eines exakten Barometers und nicht mit dem Jumo dTrans-Messumformers bestimmt worden ist, kann der Fehler von P_R ebenfalls vernachlässigt werden. Daher ist nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz mit folgendem maximalen Fehler bei der Bestimmung von V zu rechnen:

$$\Delta V = \left|\frac{\partial V}{\partial P_L}\right| \cdot \Delta P_L + \left|\frac{\partial V}{\partial P_A}\right| \cdot \Delta P_A = \left|V_R \cdot \frac{-(P_A - P_R)}{(P_L - P_A)^2}\right| \cdot \Delta P_L + \left|V_R \cdot \frac{P_A + P_R}{(P_L - P_A)^2}\right| \cdot \Delta P_A$$

ΔV = Fehler des Leitungsvolumens (7.2-4)
ΔP_L = Fehler von P_L = 2kPa
ΔP_A = Fehler von P_A = 2kPa.

Da der vom Hersteller des Druckmessumformers angegebene Fehler bei der Druckbestimmung teilweise systematischer Natur ist, basiert die Fehlerabschätzung auf Gleichung (4.1-12).

Tabelle 7.2-1: Volumenmessung der Propenleitung

Messung Nr.	1	2	3	4	5
P_L [kPa]	295,1	363,1	350,5	338,4	334,2
P_A [kPa]	211,4	250,3	243,2	236,1	234,2
V [ml]	5,661	5,680	5,680	5,664	5,715
ΔV [ml]	0,520	0,338	0,363	0,388	0,403

Aus den Messwerten in Tabelle 7.2-1 ergibt sich durch Mittelwertbildung folgendes Propenleitungsvolumen:

$$V \pm \Delta V = 5{,}679\ \text{ml} \pm 0{,}402\ \text{ml}. \quad (7.2\text{-}5)$$

Die Bildung des arithmetische Mittels zur Berechnung des Fehlers ΔV in (7.2-5) basiert ebenfalls auf der Gültigkeit von Gleichung (4.1-12). Der prozentuale Fehler der Bestimmung von V liegt bei 7,1 %.

Abbildung 7.2-1 stellt den nach Schließen des Absperrventils auftretenden Spannungsabfall graphisch dar. Die Spannung ist im Abstand von etwa 60 Sekunden gemessen worden. Die gesamte Aufzeichnung der Messdaten dauerte fast 33 Stunden. Wegen des geringen Spannungsabfalls zwischen den einzelnen Messwerten hat es sich als unvorteilhaft erwiesen die Steigung $\partial U_{(t)}/\partial t$ aus zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Messwerten zu nähern. Das Rauschen des Messumformers ist im Verhältnis zum Spannungsabfall viel zu hoch. Daher ist eine Glättung der erhaltenen Messkurve erforderlich. Ein solcher Glättungsvorgang ist die Interpolation der Messkurve durch ein Polynom 6. Grades. Die Anpassung der Koeffizienten des Polynoms erfolgt über eine Regressionsrechnung. Die Interpretation der Messkurve als Polynom hat gegenüber anderen Glättungsverfahren den Vorteil, dass ein funktioneller Zusammenhang zwischen gemessener Spannung und Zeit zur Verfügung steht. So kann die Ableitung $\partial U_{(t)}/\partial t$ ohne großen Aufwand hergeleitet werden:

$$\begin{aligned} U_{(t)} \quad = \quad & +9{,}851\cdot 10^{-32}\,\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}}\,t^{6} \\ & -4{,}927\cdot 10^{-26}\,\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}}\,t^{5} \\ & +1{,}084\cdot 10^{-20}\,\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}}\,t^{4} \\ & -1{,}459\cdot 10^{-15}\,\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}}\,t^{3} \\ & +1{,}484\cdot 10^{-10}\,\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}}\,t^{2} \\ & -1{,}357\cdot 10^{-5}\,\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}}\,t^{1} \\ & +1{,}519\mathrm{V} \end{aligned} \tag{7.2-6}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \frac{\partial U_{(t)}}{\partial t} \quad = \quad & +9{,}851\cdot 10^{-32}\cdot 6\cdot\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}^2}\cdot t^{5} \\ & -4{,}927\cdot 10^{-26}\cdot 5\cdot\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}^2}\cdot t^{4} \\ & +1{,}084\cdot 10^{-20}\cdot 4\cdot\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}^2}\cdot t^{3} \\ & -1{,}459\cdot 10^{-15}\cdot 3\cdot\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}^2}\cdot t^{2} \\ & +1{,}484\cdot 10^{-10}\cdot 2\cdot\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}^2}\cdot t \\ & -1{,}357\cdot 10^{-5}\cdot\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}} \end{aligned}$$

Aus Gleichung (7.2-2) wurde mit Hilfe von Gleichung (7.2-3), (7.2-5) und (7.2-6) der Fluss zum Zeitpunkt t berechnet und gegen die vom Druckmesssystem ausgegebene Spannung

aufgetragen. Auch der Zusammenhang zwischen der gemessenen Spannung und dem zugehörigen Propenfluss kann per Regressionsrechnung mit Hilfe eines Polynoms interpoliert werden. Hier genügt ein Polynom 2. Grades. Abbildung 7.2-2 zeigt die Auftragung der Messwerte und die graphische Darstellung des über Regressionsanalyse berechneten Polynoms:

$$
\begin{aligned}
F_{(U)} &= 0{,}007193 \cdot \frac{\text{ml}}{\text{V} \cdot \text{min}} \cdot U^2 - 0{,}004553 \cdot \frac{\text{ml}}{\text{V} \cdot \text{min}} \cdot U + 0{,}0007540 \cdot \frac{\text{ml}}{\text{min}} \\
&\text{mit} \\
F_{(U)} &= \text{Propenfluss in Abhängigkeit von } U \text{ und} \\
U &= \text{vom Druckmesser ausgegebene Spannung.}
\end{aligned}
\tag{7.2-7}
$$

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz beträgt der maximale Fehler von $F_{(t)}$ (siehe Gleichung (4.1-12)):

$$
\begin{aligned}
\Delta F_{(t)} &= \left|\frac{\partial F_{(t)}}{\partial K}\right| \cdot \Delta K + \left|\frac{\partial F_{(t)}}{\partial V}\right| \cdot \Delta V + \left|\frac{\partial F_{(t)}}{\partial T_{(t)}}\right| \cdot \Delta T_{(t)} \\
&= -\frac{Z_0}{Z_{(t)} \cdot T_{(t)}} \cdot \frac{\partial U_{(t)}}{\partial t} \cdot \frac{273{,}15\,\text{K}}{101{,}3\,\text{kPa}} \cdot \left(V \cdot \Delta K + K \cdot \Delta V + \frac{K \cdot V}{T_{(t)}} \cdot \Delta T_{(t)} \right)
\end{aligned}
\tag{7.2-8}
$$

$$
\begin{aligned}
\Delta F_{(t)} &= \text{Fehler von } F_{(t)} \\
\Delta T_{(t)} &= \text{Fehler von } T_{(t)} = 0{,}2\text{K} \\
\Delta V &= \text{Fehler des Propenleitungsvolumens } V = 0{,}40\,\text{ml} \\
\Delta K &= \text{Fehler bei der Bestimmung von K} = 2\text{kPa/V.}
\end{aligned}
$$

Bei der Fehlerabschätzung ist der Fehler in den Realgasfaktoren unberücksichtigt geblieben, da deren Einfluss auf den Gesamtfehler gegenüber den Fehlern der anderen Variablen gering ist. $\Delta F_{(t)}$ ist der aus allen Gerätefehlern resultierende Fehler des Propenflusses. Gleichung (7.2-8) vereinfacht sich stark, wenn $\Delta F_{(t)}$ durch $F_{(t)}$ (Gleichung (7.2-2)) teilt und so den relativen Fehler berechnet:

$$
\frac{\Delta F_{(t)}}{F_{(t)}} = \frac{1}{K} \cdot \Delta K + \frac{1}{V} \cdot \Delta V + \frac{1}{T_{(t)}} \cdot \Delta T_{(t)} \tag{7.2-9}
$$

Die einzige zeitabhängige Größe in Gleichung (7.2-9) ist die Temperatur $T_{(t)}$. Die Temperatur lag während der gesamtem Messdauer zwischen 299,25 und 300,25 K. Daher gilt:

$$
\begin{aligned}
&\left(\frac{1}{T_{(t)}} \Delta T_{(t)}\right)_{\text{Maximal}} = 0{,}0668\% \quad \wedge \quad \left(\frac{1}{T_{(t)}} \Delta T_{(t)}\right)_{\text{Minimal}} = 0{,}0666\% \\
&\Rightarrow \frac{1}{T_{(t)}} \Delta T_{(t)} \approx 0{,}067\%.
\end{aligned}
\tag{7.2-10}
$$

Demnach ist der maximale relative Fehler eine Größe, die nicht wesentlich durch den Messzeitpunkt und somit auch nicht durch die gemessene Spannung bzw. den Vordruck vor der Restriktion beeinflusst ist. Der relative Fehler liegt daher für alle Flüsse bei

$$\frac{\Delta F_{(t)}}{F_{(t)}} = \frac{\Delta F_{(u)}}{F_{(u)}} = \frac{\Delta F}{F} = \frac{1}{246{,}1}\cdot 2 + \frac{1}{5{,}679}\cdot 0{,}402 + 0{,}067 = 8{,}0\%. \qquad (7.2\text{-}11)$$

Ein mit dem Propenflussregler eingestellter Fluss kann maximal auf 8% genau angegeben werden. Die Präzision des Flussreglers ist weitaus größer. Für diese Größe spielt nur der Fehler der Gerätekonstante K eine Rolle. Nach Gleichung (7.2-9) gilt daher:

$$\frac{\Delta F_{\mathrm{Pr}}}{F} = \frac{1}{K}\cdot \Delta K + \frac{1}{V}\cdot 0 + \frac{1}{T_{(t)}}\cdot 0 = \frac{1}{K}\cdot \Delta K$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta F_{\mathrm{Pr}}}{F} = \frac{1}{246{,}1}\cdot 2 = 0{,}81\% \qquad (7.2\text{-}12)$$

= prozentuale maximale Abweichung des Flusses bei wiederholter Einstellung der selben Flussrate (= Maß für die Präzision).

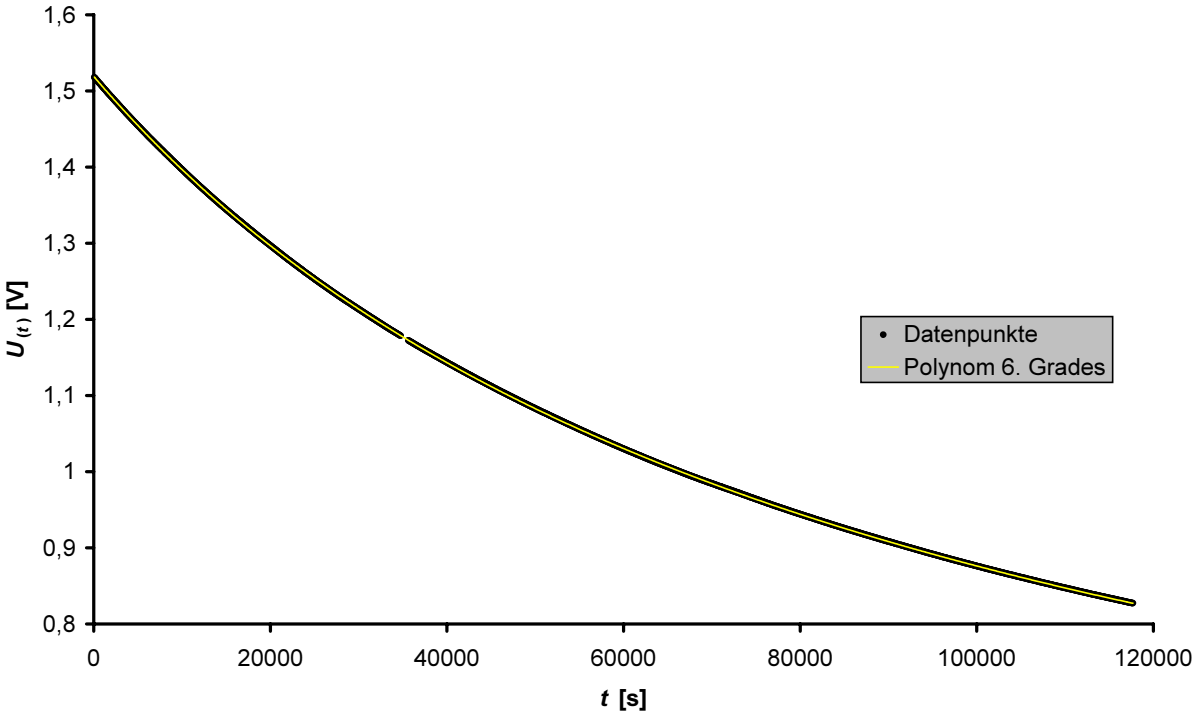

Abbildung 7.2-1: Bei der Entspannung des Überdruckes in der Propenleitung über die Restriktion des Flussmessers vom Druckaufnehmer ausgegeben Spannung $U_{(t)}$ gegen die Zeit t bei einer Messfrequenz von 1/60 Hz (1996 Messwerte insgesamt)

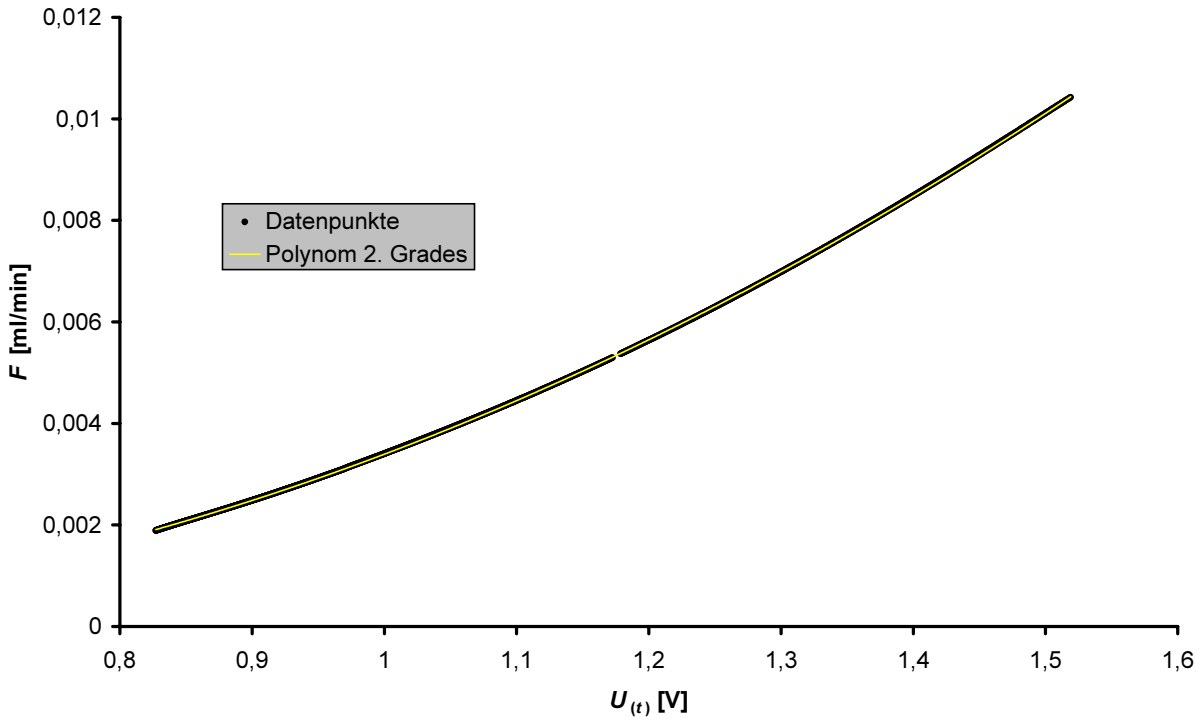

Abbildung 7.2-2: Die Flussrate $F_{(U)}$ von Propen gegen die vom Druckaufnehmer ausgegebene Spannung U

7.3 Der Sauerstoffflussregler

Der Sauerstoffflussregler ist baugleich mit dem Propenflussregler. Daher kann er analog zum Propenflussregler mit Hilfe der Gleichungen (7.2-2) bis (7.2-4) und (7.2-9) sowie (7.2-12) kalibriert werden. Tabelle 7.3-1 enthält die Ergebnisse der Volumenbestimmung der Sauerstoffleitung zwischen Absperrventil und Restriktion:

Tabelle 7.3-1: Volumenmessung der Sauerstoffleitung

Messung Nr.	1	2	3	4
P_L [kPa]	389,5	382,9	361,6	347,9
P_A [kPa]	291,9	287,4	273,3	264,2
P_R [kPa]	100,8	100,8	100,8	100,8
V [ml]	8,40	8,39	8,39	8,38
ΔV [ml]	0,53	0,54	0,60	0,65

Es ergibt sich folgendes Sauerstoffleitungsvolumen V:

$$V \pm \Delta V = 8{,}39\,\text{ml} \pm 0{,}58\,\text{ml}. \tag{7.3-1}$$

Der Fehler der Bestimmung von V liegt hier bei 6,9 %. Der Spannungsabfall über die Zeit (siehe Abbildung 7.3-1) lässt sich mit Hilfe eines Polynoms 2. Grades interpolieren:

$$\begin{aligned} U_{(t)} &= 3{,}785 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}} \cdot t^2 + 3{,}109 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}} \cdot t + 1{,}833\mathrm{V} \\ \Rightarrow \frac{\partial U_{(t)}}{\partial t} &= 3{,}785 \cdot 10^{-10} \cdot 2 \cdot \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}^2} \cdot t + 3{,}109 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}} \end{aligned} \tag{7.3-2}$$

Aus der Steigung $\partial U_{(t)}/\partial t$ lässt sich mit Hilfe von Gleichung (7.2-2) der Fluss in Abhängigkeit von der Zeit bestimmen. Trägt man die gemessene Spannung zur Zeit t gegen den Fluss zum Zeitpunkt t auf, so kann der Zusammenhang zwischen der vom Druckmesser ausgegebenen Spannung U und dem resultieren Fluss $F_{(U)}$ mittels eines Polynoms 2. Grades interpoliert werden:

$$F_{(U)} = -0{,}01672 \cdot \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{min} \cdot \mathrm{V}^2} \cdot U^2 + 0{,}08769 \cdot \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{min} \cdot \mathrm{V}} \cdot U - 0{,}06979 \cdot \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{min}} \tag{7.3-3}$$

Nach Gleichung (7.2-9) muss beim absoluten Fluss mit folgendem Fehler gerechnet werden.

$$\frac{\Delta F_{(t)}}{F_{(t)}} = \frac{\Delta F}{F} = \frac{1}{246{,}1} \cdot 2 + \frac{1}{8{,}39} \cdot 0{,}58 + \frac{1}{298{,}65} \cdot 0{,}2 = 7{,}8\% \tag{7.3-4}$$

Die Präzision gleicht der beim Propenflussmesser. Die Messwerte können mit einem Fehler von maximal $\Delta F_{\mathrm{Pr}} / F = 0{,}81\%$ reproduziert werden.

Da nur ein Druckmessumformer Jumo dTRANS P01 zur Verfügung stand, musste dieser entweder beim Propen- oder beim Sauerstoffflussreger durch ein mechanisches Manometer ersetzt werden. Beim Manometer der Firma Beckmann muss mit einem zusätzlicher Fehler von 2,5 kPa bei der Druckbestimmung auf Grund von Luftdruckschwankungen gerechnet werden. Diese Druckdifferenz entspricht nach Gleichung (7.2-1) einer Spannungsdifferenz von $\Delta U_{\mathrm{M}} = 0{,}010\mathrm{V}$. Weil alle Messwerte, die mit dem GC-MIP-MED aufgezeichnet worden sind, mit den Signalen des externen Standards verglichen werden müssen, ist es sinnvoll der Präzision des Propenflussreglers die höchste Priorität einzuräumen. Daher wurde der Vordruck am Sauerstoffregler mit dem mechanischen Manometer und der beim Propenregler mit dem Messumformer bestimmt. Tabelle 7.3-2 zeigt, wie sich die Präzision des Sauerstoff-flussreglers durch den Einsatz des mechanischen Manometers verschlechtert.

Tabelle 7.3-2: Fehler durch den Einsatz eines mechanischen Manometers beim Sauerstoffflussregler

U [V]	$U+\Delta U_M$ [V]	$U-U_M$ [V]	$F_{(U)}$ [ml/min]	$F_{(U+\Delta U_M)}$ [ml/min]	$F_{(U-\Delta U_M)}$ [ml/min]	$\frac{F_{(U+\Delta U_M)}-F_{(U)}}{U}+\frac{\Delta F_{Pr}}{F}$ [%]
1,55	1,56	1,54	0,02594	0,02630	0,02558	2,2
1,60	1,61	1,59	0,02769	0,02803	0,02735	2,0
1,65	1,66	1,64	0,02936	0,02968	0,02903	1,9
1,70	1,71	1,69	0,03094	0,03125	0,03063	1,8
1,75	1,76	1,74	0,03244	0,03273	0,03215	1,7

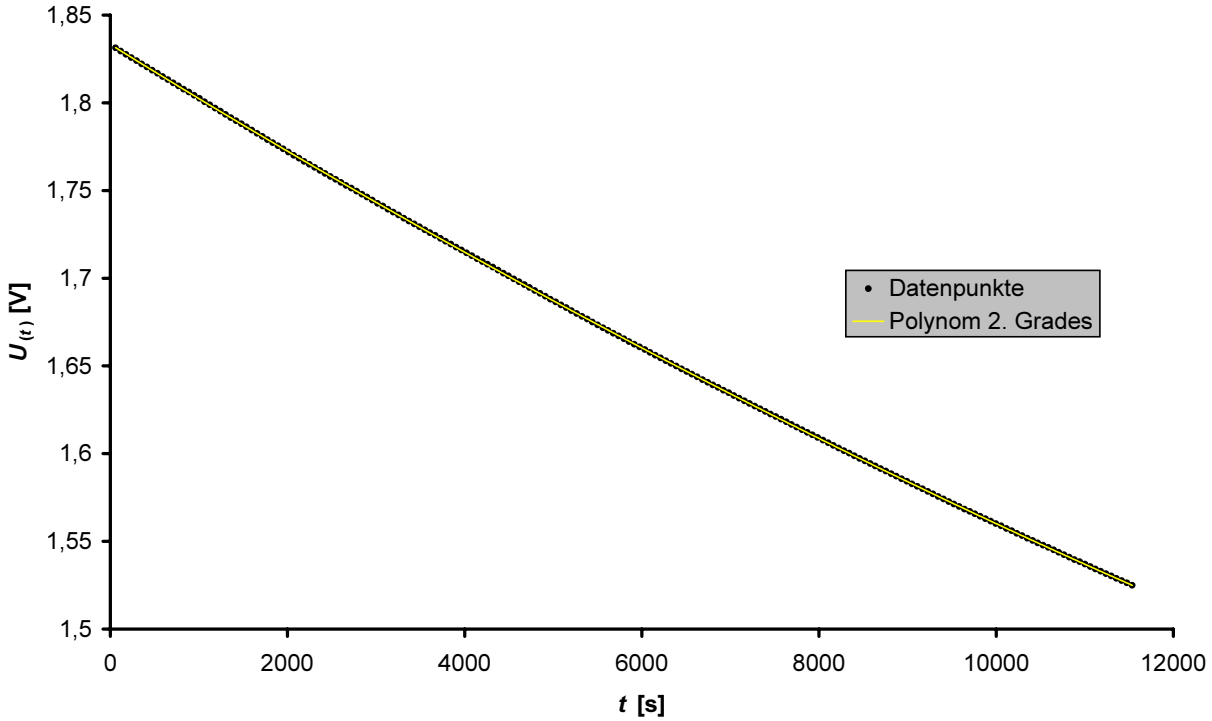

Abbildung 7.3-1: Bei der Entspannung des Überdruckes in der Sauerstoffleitung über die Restriktion des Flussmessers vom Druckaufnehmer ausgegeben Spannung $U_{(t)}$ gegen die Zeit t bei einer Messfrequenz von 1/60 Hz (196 Messwerte insgesamt)

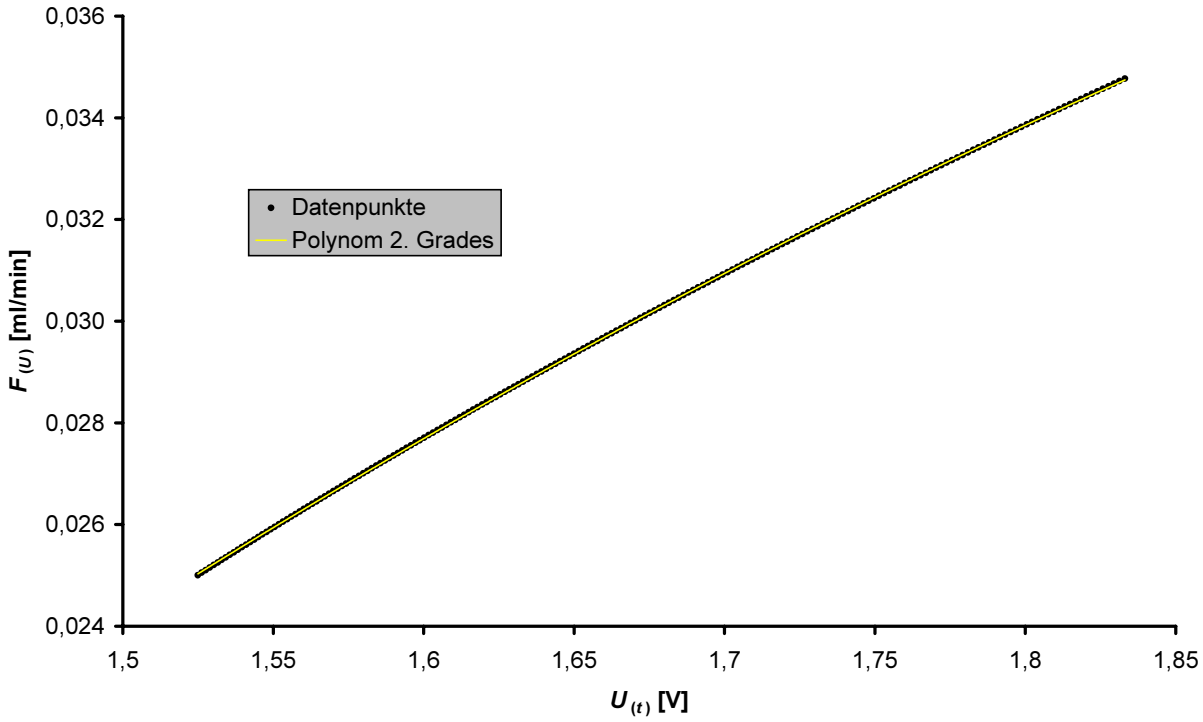

Abbildung 7.3-2: Die Flussrate $F_{(U)}$ von Sauerstoff gegen die vom Druckaufnehmer ausgegebene Spannung U

7.4 Die offene Kopplung

Dreht man das Membranventil der Vakuumanlage völlig zu, so steigt der Druck im Entladungsrohr durch das über die offene Kopplung und die Argon- und Sauerstoffzufuhr zuströmende Gas rasch an. Dreht man die Sauerstoff- und Argonzufuhr ab, so ist die Höhe des Druckabfalls pro Zeiteinheit im Entladungsrohr ein Maß für die Gasmenge, die über die offene Kopplung in das Entladungsrohr und die Vakuumanlage strömt. Um den Druckabfall über längere Zeit beobachten zu können, ist das Volumen des Entladungsrohres und der Vakuumanlage zu gering. Daher wird für die Messung des Gasstromes durch die offene Kopplung ein Puffervolumen von etwa 80 Liter zwischen Entladungsrohr und Membranventil geschaltet.

Die Bestimmung des Flusses durch die Probeneinlasskapillare der offenen Kopplung F_{OK} erfolgt nach dem Standardadditionsverfahren. Zu diesem Zweck wird nach Schließen des Membranventils für den Gasstrom aus der offenen Kopplung der Druckanstieg pro Zeiteinheit $\partial P/\partial t$ bei 0,3 kPa bestimmt. Anschließend wird die Messung unter Zugabe immer höherer Argonmengen über die Argonzufuhr am Entladungsrohr (MFR1, siehe Abbildung 6.1-1) wiederholt. Die Messergebnisse sind im Abbildung 7.4-1 graphisch dargestellt. $\partial P/\partial t$ korreliert nicht linear mit dem zugesetzten Argongasstrom. Durch Potenzieren von $\partial P/\partial t$ mit einer Zahl E lässt sich dieses Problem lösen. Die lineare Korrelation zwischen $(\partial P/\partial t)^E$ und dem Gasfluss aus MFR1 ist laut einer Iterationsrechung für $E = 1{,}279$ am besten (siehe

Abbildung 7.4-2 und Gleichung (4.7-14)). Die mittels linearer Regression (siehe Gleichung (4.7-10) und (4.7-12) sowie Abbildung 7.4-3) bestimmte Geradengleichung lautet:

$$\begin{aligned} y' &= b_0^{\text{opt}} + b_1^{\text{opt}} \cdot x \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)^{1,279} &= 3{,}8509 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{hPa}}{\text{s}}\right)^{1,279} + 3{,}1446 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{\text{hPa}}{\text{s}}\right)^{1,279} \cdot \frac{\text{min}}{\text{ml}} \cdot F_{\text{MFR1}} \end{aligned} \tag{7.4-1}$$

mit

$F_{\text{MFR1}} = x$ = mit dem Flussmesser MFR1 gemessener Argonfluss.

$\left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)^{1,279} = y'$ = zur Linearisierung mit 1,279 potenzierter Druckanstieg.

Durch Bestimmung des Schnittpunktes mit der Abszisse kann der Fluss durch die offene Kopplung nach dem Standardadditionsverfahren ermittelt werden:

$$\begin{aligned} 0 &= b_0^{\text{opt}} + b_1^{\text{opt}} \cdot \left(-F_{\text{OK}}\right) \Rightarrow F_{\text{OK}} = \frac{b_0^{\text{opt}}}{b_1^{\text{opt}}} \\ \Rightarrow F_{\text{OK}} &= \frac{3{,}8509 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{\text{hPa}}{\text{s}}\right)^{1,279}}{3{,}1446 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{\text{hPa}}{\text{s}}\right)^{1,279} \cdot \frac{\text{min}}{\text{ml}}} = 12{,}25 \frac{\text{ml}}{\text{min}} \end{aligned} \tag{7.4-2}$$

mit

F_{OK} = Argonfluss durch die offene Kopplung in den Detektor.

Wird auf Grundlage von Gleichung (4.7-17) der statistische Fehler bestimmt, so gilt:

$$\Delta F_{\text{OK}} = \pm 0{,}59 \frac{\text{ml}}{\text{min}} = \text{statistischer Messfehler bei der Bestimmung von } F_{\text{OK}}. \tag{7.4-3}$$

Der statistische Fehler basiert auf einem Wahrscheinlichkeitsniveau von 99% ($t_{8,\,99\%}$). Zu diesem Fehler addiert sich der Fehler der Argonflussmessung über den Massenflussregler. Bauartbedingt ist bei dem eingesetzten Massenflussregler mit einem Fehler von 0,5 ml/min durch Nullpunktsdrift und einem Steigungsfehler zu rechnen. Im schlechtesten Fall unterscheiden sich der angezeigte und der tatsächlich durch den Regler fließende Gasstrom wie in Tabelle 7.4-1. Setzt man statt der vom Regler angezeigten Flüsse die Flüsse in der zweiten Tabellenspalte als Regressoren ein, so erhält man nach dem Standardadditionsverfahren folgenden Fluss durch die offene Kopplung:

$$F_{\text{OK, systematischer Fehler}} = 11{,}38 \frac{\text{ml}}{\text{min}}. \tag{7.4-4}$$

Somit gilt für den maximalen systematischen Messfehler:

$$\Delta F_{\text{OK, systematischer Fehler}} = \left(12{,}25 - 11{,}38\right) \cdot \frac{\text{ml}}{\text{min}} = 0{,}87 \frac{\text{ml}}{\text{min}}. \tag{7.4-5}$$

Da sich der systematische und der statistische Fehler addieren können gilt:

$$\begin{aligned} \Delta F_{\mathrm{OK,\,gesamt}} &= (0{,}59-0{,}87)\cdot\frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{min}} = 1{,}45\frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{min}} = \text{Gesamtfehler von } F_{\mathrm{OK}}. \\ \Rightarrow\quad F_{\mathrm{OK}} &= 12{,}25\frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{min}} \pm 1{,}45\frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{min}} \end{aligned} \tag{7.4-6}$$

Tabelle 7.4-1: Unterschied zwischen angezeigtem und tatsächlich vorhandem Fluss für den Massenflussregler MFR1 bei maximalem systematischen Fehler

Regleranzeige	Tatsächlicher Fluss bei maximalen systematischen Fehler
0 ml/min	0,5 ml/min
10 ml/min	10,3 ml/min
15 ml/min	15,2 ml/min
20 ml/min	20,1 ml/min
25 ml/min	25,0 ml/min
30 ml/min	29,9 ml/min
35 ml/min	34,8 ml/min
40 ml/min	39,7 ml/min
45 ml/min	44,6 ml/min
50 ml/min	49,5 ml/min

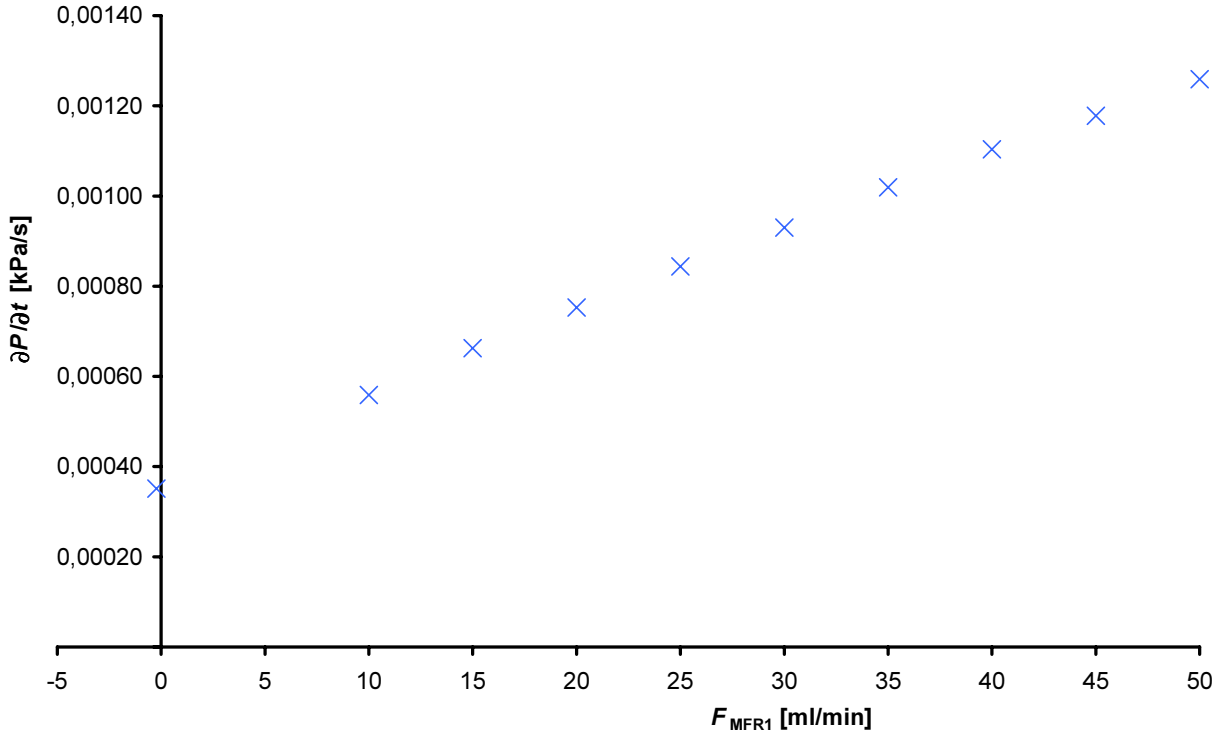

Abbildung 7.4-1: Der Druckanstieg ∂P/∂t im Vakuumbereich des GC-MIP-MED gegen den über den Flussregler MFR1 eingeleiteten Argonstrom F_{MFR1}

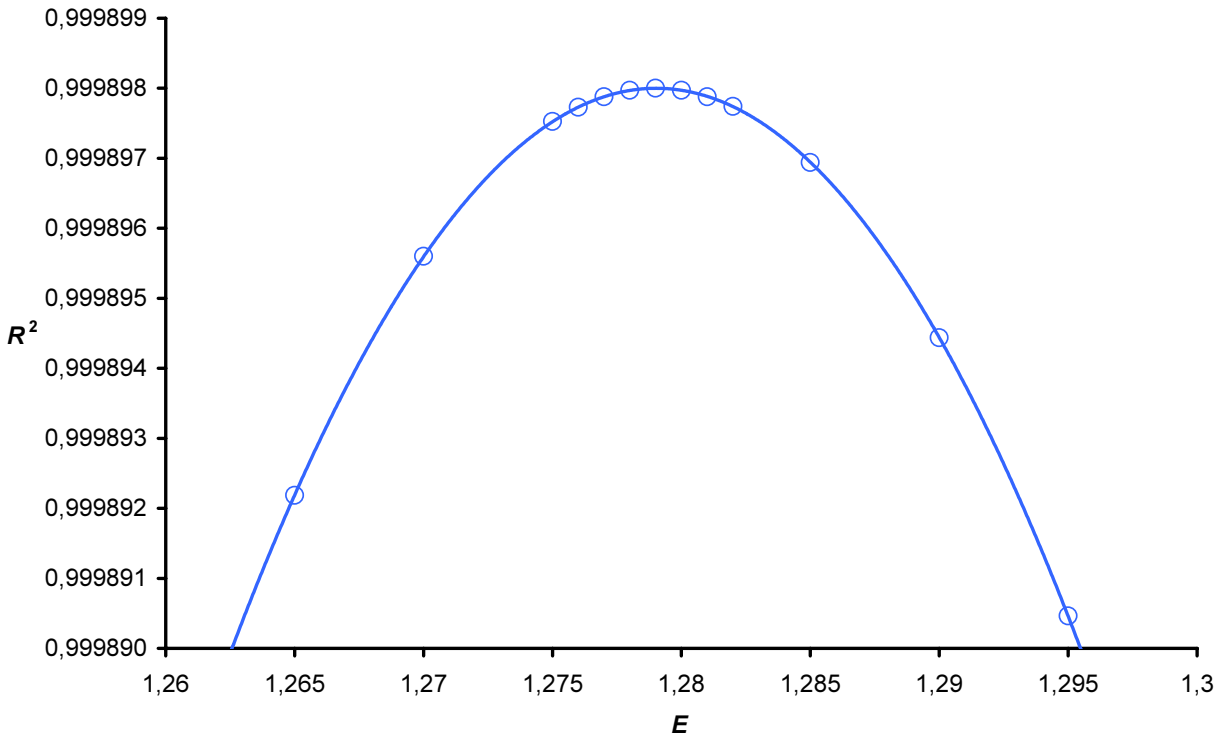

Abbildung 7.4-2: Korrelationskoeffizient R^2 gegen den zur Linearisierung des Druckabfalls eingesetzten Exponenten E

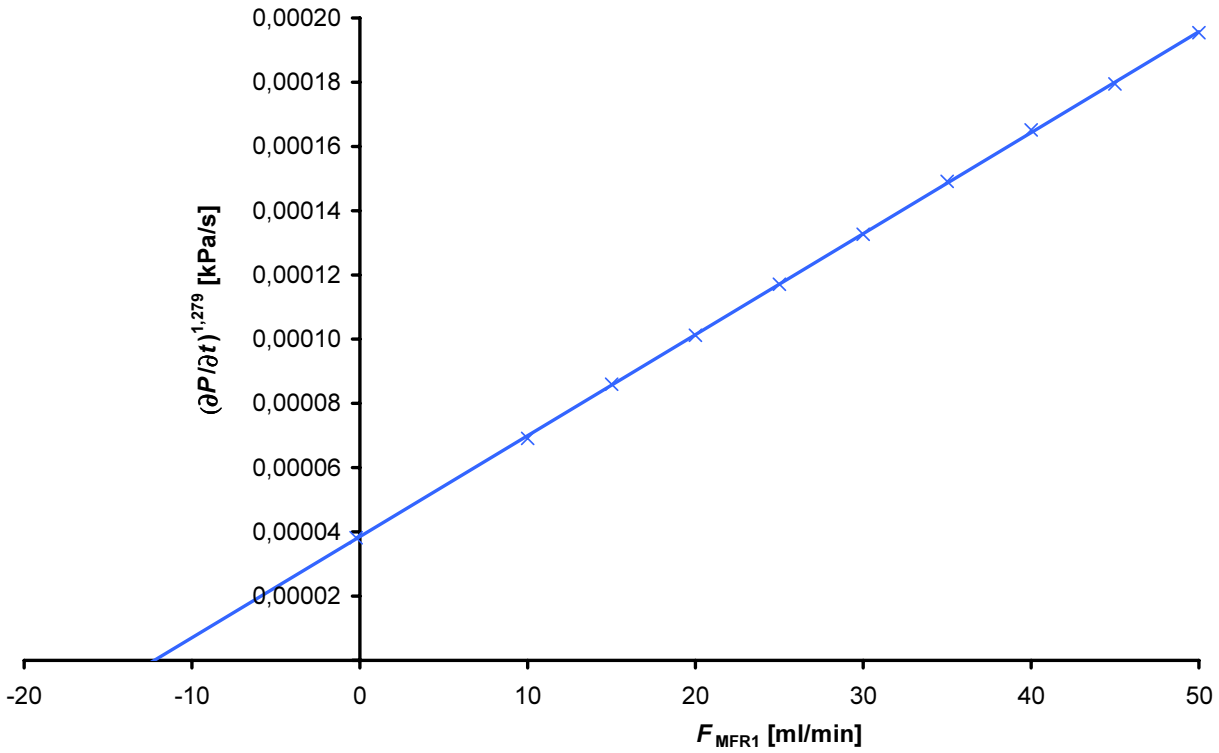

Abbildung 7.4-3: Der potenzierte Druckanstieg $(\partial P/\partial t)^{1,279}$ im Vakuumbereich des GC-MIP-MED gegen den über den Flussregler MFR1 eingeleiteten Argonstrom F_{MFR1}