

## **Die Kalibrierung von Temperaturerfassungssystemen**

### **Fixpunkte für das industrielle Temperatur-Kalibrierlabor**

**von Dipl.-Ing. Peter Klasmeier**

#### **Vorwort**

Viele Vorgänge und Reaktionen in der Natur, im Laboratorium und in industriellen Betrieben werden von der Temperatur beeinflusst. Der Temperaturmessung kommt daher hervorragende Bedeutung zu. Der wahre Wert einer Temperatur kann nie absolut genau erfasst werden. Misst man die Temperatur nach einem vorgegebenen Prüfverfahren, erhält man nicht immer die gleichen Messergebnisse. Den Fehler dieser Messergebnisse immer kleiner werden zu lassen, ist Aufgabe der Thermodynamik.

In der Thermodynamik ist die Temperatur neben dem Volumen und dem Druck eine der drei Hauptzustandsgrößen. Sie kennzeichnet den Wärmezustand eines Stoffes. Unsere Sinnesorgane stellen die Empfindungen eiskalt, kalt, warm, heiß, rotglühend, weißglühend durch Berührung oder optisch mit dem Auge fest. Hiernach ergibt sich eine Bewertung des Wärmezustandes, die offensichtlich aber wenig zuverlässig ist. Bei der Beurteilung des Wärmezustandes durch unsere Sinnesorgane lassen sich offenbar nur Temperaturunterschiede erfassen. Auch mit Messgeräten kann man die Temperatur von Stoffen nur dadurch bestimmen, dass man die an Thermometern beobachtbaren thermischen Änderungen auf einen Bezugszustand bezieht, zum Beispiel auf die Temperatur des schmelzenden Eises, den Eispunkt, oder einem anderen von der Natur vorgegebenen Fixpunkt.

#### **Einleitung**

Um Temperaturen eindeutig kalibrieren zu können, musste man daher eine zuverlässige Temperaturskala schaffen. Zur Zeit ist die Internationale Temperaturskala von 1990 – ITS 90 (5) die für die Temperaturerfassung gültige Skala. Die ITS 90 gilt im Moment als beste Darstellung thermodynamischer Temperaturen. In Deutschland hat die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) die Aufgabe, die jeweils gültige Temperaturskala in der jeweils gültigen Fassung bekannt zu geben, darzustellen und durch die Kalibrierung von Temperaturmessgeräten weiterzugeben.



Zur Darstellung der Temperaturskala verwendet die PTB, wie auch andere Primärlaboratorien, definierende Fixpunkte. Diese Fixpunkte sind Tripel-, Erstarrungs- oder Schmelzpunkte hochreiner Substanzen, die die Natur der Physik zur Verfügung stellt. Primärfixpunkte sind teuer herzustellen und durch die Bauart sehr empfindlich. Ein Primärlabor hat nun ein 10 Jahre dauerndes Entwicklungs- und Untersuchungsprogramm abgeschlossen, in welchem schlanke Fixpunkte für das industrielle Temperaturlabor entwickelt und im Dauerversuch als für die Kalibrierung von Temperaturfühlern freigegeben wurden.

Diese schlanke Fixpunktzellen sind wirtschaftlicher herstellbar und durch eine robuste Bauform, überhaupt nicht empfindlich.

Nachfolgend wird die Untersuchung beschrieben:

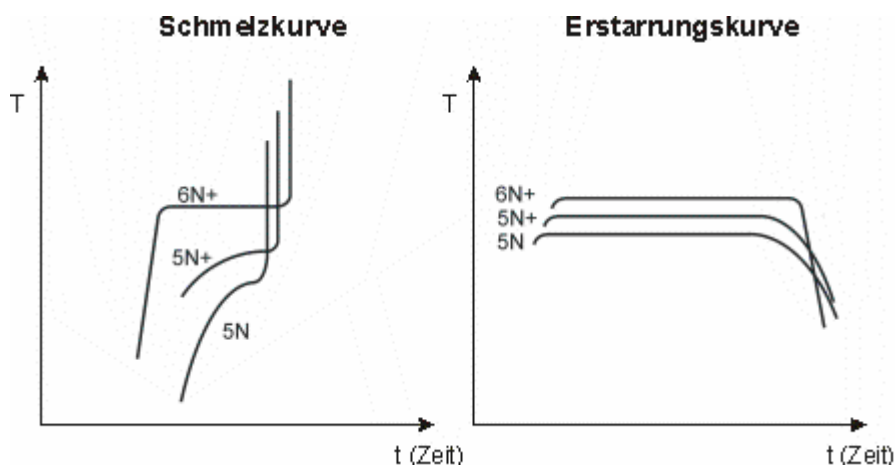
### Vorstellung

Der Vorteil der Fixpunkt kalibrierung sind kleinste Messunsicherheiten, verbunden mit einem einfachen Gebrauch. Die sehr reinen Substanzen der Fixpunkte stellen im Schmelz- oder Erstarrungsprozess eine absolute Temperatur dar, zur Kalibrierung von Temperaturfühlern oder Temperaturerfassungssystemen.

Bild 1 zeigt die Veränderungen im Plateau und in der absoluten Temperatur durch den Einfluss der Reinheit der Substanz. Eine Zelle mit Material mit einer Reinheit von 6N schmilzt typischerweise über 80% seines Inhaltes mit 2mK und der Inhalt erstarrt über 50% im Bereich von 0,1 bis 0,2 mK. Diese Beziehung ist eine anerkannte Methode, die Reinheit eines Fixpunktes zu bestimmen.

Eine Zelle mit einer Reinheit von 5N schmilzt über 80% mit 20 mK und die Erstarrung zeigt über 50% einen Betrag von 1 bis 2 mK.

Bild 1. Typische Schmelz- und Erstarrungskurven eines Metalls unterschiedlicher Reinheit



## **Kleine oder „Schlanke“ Fixpunktzellen**

In diesen Zellen ist weniger Metall enthalten als in Zellen, die zur vollkommenen Darstellung der ITS-90 Skala benutzt werden. Durch die Reduzierung der Abmessungen (Durchmesser und Länge) der Schlanke Zellen können diese in kleinere Kalibratoren zur Darstellung und Aufrechthaltung des Fixpunktes gegeben werden. Der Nachteil dieses Design-Konzeptes ist, dass die zu kalibrierenden Thermometer nicht so tief eingetaucht werden können.

Für die Kalibrierlaboratorien, ausgenommen den Primärlaboratorien, ist es schneller, einfacher und leichter, die Fixpunktzelle während des Schmelzprozesses zu nutzen. Die hier vorgestellten ISOTECH-Fixpunktzellen, schlanker Bauart, haben alle eine Metallreinheit von 6N+, so dass die Schmelzkurve sehr flach ist.

1. Bei der Kalibrierung von Thermometern (mit einer Frequenz von ca. 1 Stück pro 20 Min.) bringt jedes Thermometer Kälte in die Zelle und lässt wieder ein bisschen der geschmolzenen Zelle erstarren. Das bedeutet, dass die Schmelze verlängert wird, je mehr Thermometer kalibriert werden. Je mehr Thermometer kalibriert werden, um so länger ist das Plateau.
2. Die Wärmeableitung wird minimiert. Der Grund liegt darin, dass der Temperaturfühler, der kalibriert wird, oberhalb der Zelle auch von einem Kalibrator gewärmt wird der ca. 1°C über der Zellentemperatur ist, bevor der Übergang zur Umgebungstemperatur in Berührung kommt.

## **Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Untersuchung**

Schlanke Zellen in kleinen Kalibratoren verglichen mit großen Zellen in großen Kalibratoren.

Schlanke Quecksilberzelle	± 0,1 mK
Schlanke Wassertripelpunktzelle	± 0,3 mK
Schlanke Galliumzelle	± 0,3 mK
Schlanke Indiumzelle	± 0,5 mK
Schlanke Zinnzelle	± 0,6 mK
Schlanke Zinkzelle	± 1,4 mK
Schlanke Aluminiumzelle	± 5 mK



## Untersuchungsergebnisse:

Die folgenden Ergebnisse wurden immer mit der gleichen Methode an verschiedenen Fixpunkten ermittelt. Ein Normal-Platin-Widerstandsthermometer wurde in einer großen Zelle in einem großen Kalibrator kalibriert. Dieses Thermometer wurde dann in Schlanke Zellen in einem großen Kalibrator benutzt, um die Reinheit der Zelle zu überprüfen. Zum Schluss wurde die Schlanke Zelle in kleine tragbare Kalibratoren gegeben und der Unterschied (wenn ein Unterschied vorhanden war) zeigte ein Maß für die Fehler der Wärmeableitung durch den kleinen Kalibrator. Zur besseren Darstellung werden diese Zellen in 3 Gruppen eingeteilt.

Gruppe 1 beinhaltet den Tripelpunkt von Quecksilber, den Tripelpunkt von Wasser und den Galliumschmelzpunkt.

Mit einem Kalibrator, der von  $-45^{\circ}\text{C}$  bis  $140^{\circ}\text{C}$  Temperaturen erzeugen kann, können alle Punkte dieser Gruppe dargestellt und aufrechterhalten werden.

Die schwierigste Darstellung ist der Tripelpunkt von Wasser, und deshalb wird dieser Punkt zuerst beschrieben. 1982 wurde auf der 5. Temperaturkonferenz durch die Herren Koks und Worren ein Papier veröffentlicht, in welchem die sogenannte Mush-Methode beschrieben wurde, um den Tripelpunkt von Wasser in Betrieb zu nehmen. Kurz gesagt, wird mit dieser Methode das Wasser in der Zelle auf  $-7^{\circ}\text{C}$  gekühlt und durch ein Schütteln die Kristallisation gestartet. Durch das Schütteln werden ca. 30% des Wassers in kleine Eiskristalle gebracht, und die Temperatur in der Zelle steigt sprunghaft auf  $+0,01^{\circ}\text{C}$ . Diese Methode wird verwendet, um Schlanke Wassertripelpunktzellen in Betrieb zu nehmen. Eine Schlanke Wassertripelpunktzelle wurde in einen entsprechenden Kalibrator gegeben. Die Zelle wurde gekühlt, bis im Messkanal eine Temperatur von  $-6^{\circ}\text{C}$  bis  $-7^{\circ}\text{C}$  erreicht wurde. Sie wurde dann geschüttelt, um eine Mischung von Eis und Wasser zu reichen. Nach weiteren 30 Minuten bei  $-7^{\circ}\text{C}$  wurde der Kalibrator auf  $0^{\circ}\text{C}$  gesetzt. Um die Genauigkeit dieser Methode zu überprüfen, wurde ein 25,5 Ohm Normal-Platin-Widerstandsthermometer mit einem Quarzmantel in einer großen Wassertripelpunktzelle kalibriert. Dann wurde das Thermometer in eine Schlanke Zelle, die sich in dem Metallblockkalibrator befand, gegeben. Die Messung ergab ein Plateau, das länger als 16 Stunden anhielt, mit einer Temperatur die innerhalb von 0,3mK des kalibrierten Wertes lag. (Grafik 1)

Solch ein System, ausgerüstet mit einer Schnittstelle RS232 kann bis auf den Effekt des Schüttelns automatisiert werden, um eine wirtschaftliche Wassertripelpunktstemperatur jeden Tag und den ganzen Tag zur Verfügung zu haben.



## Der Gallium-Punkt

Entweder durch Austausch der Zellen, oder wenn ein zweiter Kalibrator zur Verfügung steht, kann die Schmelztemperatur von Gallium im gleichen Kalibrator, wie nachfolgend beschrieben, erzeugt werden. Eine Schlanke Gallium-Schmelzpunktzelle wird in den Kalibrator gegeben, die Temperatur des Blockes wird ca. 2-3°C über dem Galliumschmelzpunkt gewählt. Ein Thermometer misst im Messkanal der Zelle das Aufwärmen und das Erreichen des Plateaus. Wenn das Gallium anfängt zu schmelzen, werden ca. 5ml warmes Wasser in den Messkanal gegeben, um das Material um den Messkanal herum zu schmelzen. Die Temperatur des Kalibrators wird auf 0,5°C über der Schmelztemperatur zurückgenommen. Der angezeigte Wert des Thermometers lag innerhalb von 0,3mK des kalibrierten Galliumpunktes nach 20 Minuten und blieb innerhalb 0,3 mK des erwarteten Schmelzwertes für über 48 Stunden. (Grafik 2)

Anders als beim großen Galliumkalibrator, ist der verwendete Metallblockkalibrator nicht selbstüberwachend. Seine Flexibilität schließt dies aus. Das bedeutet, dass es nach dem Schmelzen notwendig ist, die Zelle aus dem Kalibrator zu entnehmen und das Gallium vom Boden her erstarren zu lassen. Dies ist erforderlich, da sich Gallium um ca. 3% ausdehnt, während es erstarrt. Das Erstarren wird vereinfacht, in dem man eine Zelle 30 bis 50 mm tief in kaltes Wasser, oder ca. 1-2 cm in Eis taucht.

## Der Quecksilber-Punkt

Der gleiche Metallblockkalibrator kann auch für die Schlanke Quecksilber Tripelpunktzelle benutzt werden:

Nachdem die Zelle in den Kalibrierbereich des Metallblockkalibrators gegeben wurde, wird der Regler auf -45°C gesetzt. Die Zelle kühlt ab, zeigt ein Supercool-Verhalten, erstarrt und kommt sehr schnell zum Erstarrungsplateau. Zu diesem Zeitpunkt wird der Sollwert um 0,5°C unter die Erstarrungstemperatur gesetzt, und die Kalibrierung kann beginnen. Auch hier ist es so, dass das Plateau mit ansteigender Temperaturfühler-Anzahl länger wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit einem kleinen Kalibrator und 3 Schlanke Zellen 3 der wichtigsten Punkte der ITS 90 in Betrieb genommen und aufrechtgehalten werden, für einen Arbeitstag oder länger mit einer Messunsicherheit von 0,003K oder besser.

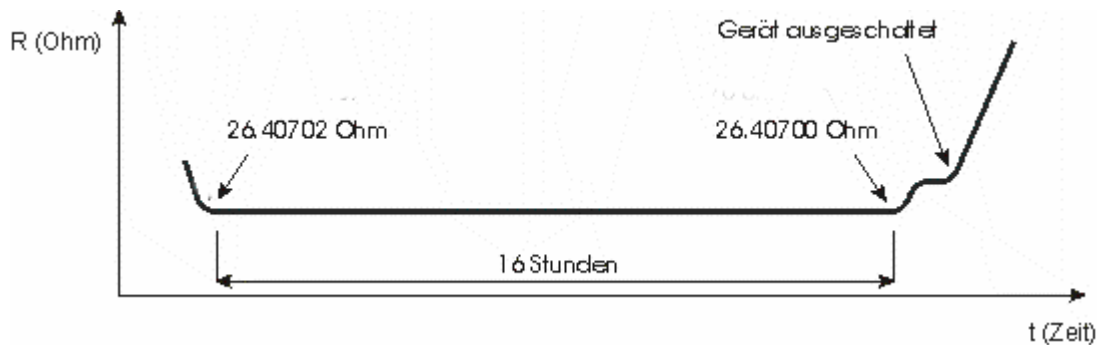


Grafik 1 Schlanke Wassertripelpunktzelle in Metallblockkalibrator Europa.

Plateaulänge: 16 Stunden

RTPW (große Zelle) 26,40703 Ohm

RTPW (Schlanke Zelle) 26,40701 Ohm

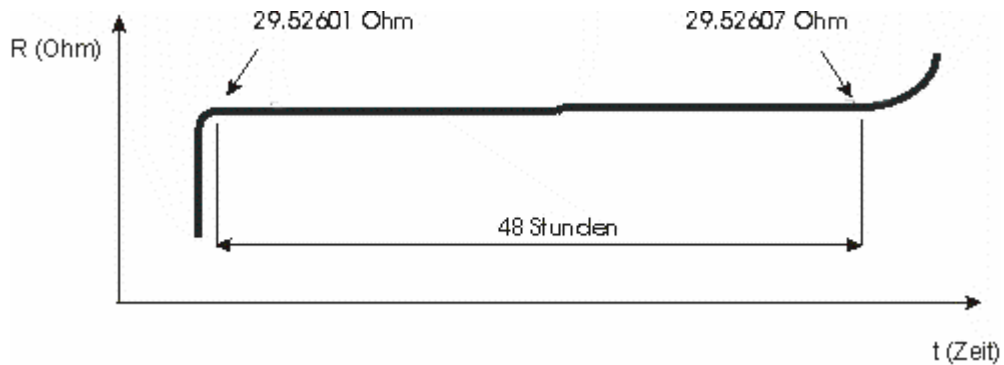


Grafik 2 Schlanke Galliumzelle in Metallblockkalibrator Europa

Plateaulänge: 48 Stunden

RGA (große Zelle) 29,52604 Ohm

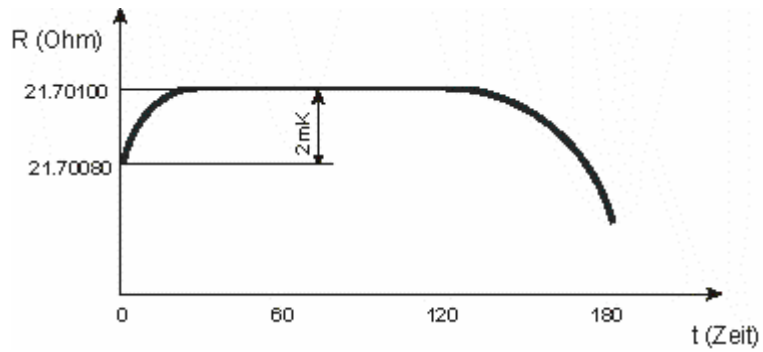
RGA (Schlanke Zelle) 29,52604 Ohm



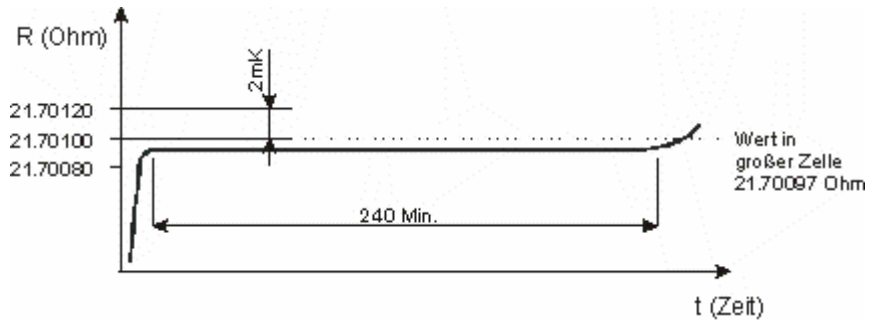
Eine Schlanke Quecksilbertripelpunktzelle in einen Metallblockkalibrator Europa-6 eingesetzt ergibt eine präzise Darstellung der ITS 90 Werte.



Grafik 3 Erstarrung einer Schlanen Quecksilbertripelpunktzelle in Europa-6  
Durchschnittlicher Erstarrungswert: 21,70097 Ohm



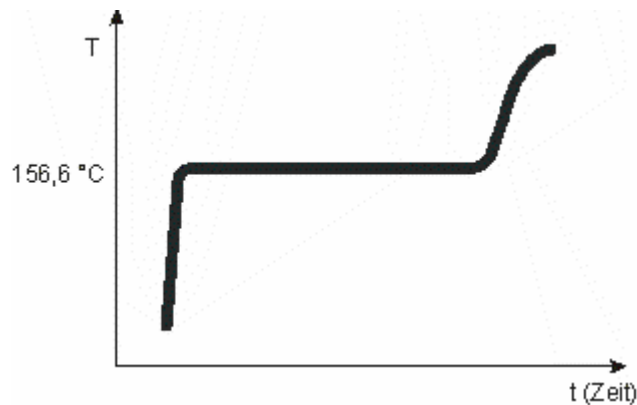
Grafik 4 Schmelze einer Schlanen Quecksilbertripelpunktzelle in Europa-6



## Erstarrungspunkt Indium, Zinn und Zink

Mit den besprochenen Zellen werden die Temperaturen  $-38,8344^{\circ}\text{C}$ ;  $0,01^{\circ}\text{C}$  und  $29,7646^{\circ}\text{C}$  realisiert. Darüber haben wir eine zweite Gruppe von Zellen. Diese zweite Gruppe von Schlangen Zellen beinhaltet Indium bei  $156,598^{\circ}\text{C}$ , Zinn bei  $231,928^{\circ}\text{C}$  und Zink bei  $419,527^{\circ}\text{C}$ . Die Schlanke Indiumzelle kann ebenfalls in einem kleinen tragbaren Kalibrator (Calisto) in Betrieb genommen werden.

Bild 2 Schmelzplateau einer Schlangen Indiumzelle im Metallblockkalibrator Calisto.  
Dauer: 120 min



Indium hat eine Gleichgewichtszustandstemperatur von  $156,5985^{\circ}\text{C}$ . Angenehm bei diesen Zellen ist auch die Benutzung am Schmelzpunkt. Für ein kurzes aber sehr präzises definierendes Schmelzpunktplateau wird die Zelle in den Kalibrierbereich des Metallblockkalibrators gegeben. Der Sollwert wird mit  $158,4^{\circ}\text{C}$  vorgewählt. Ein Metallring wird über den Messkanal gegeben zur Isolation unter und über der Zelle zur Verhinderung von Wärmeleitung. Öl kann in dem Messkanal benutzt werden, um eine bessere Wärmeanbindung des zu kalibrierenden Thermometers zu bekommen. Eine Stunde nachdem der Metallblockkalibrator eingeschaltet wurde, wird typischerweise ein 2-Stunden-Plateau erreicht.

Als Alternative kann ein großer Metallblockkalibrator mit den Zellen, Indium, Zinn und Zink benutzt werden. Die Bedienung hier ist ebenfalls sehr einfach. Der Regler des großen Metallblockkalibrators wird auf eine Temperatur ca.  $0,5^{\circ}\text{C}$  über der Schmelztemperatur der Fixpunktzelle gesetzt. Die Zelle wird während des gesamten Arbeitstages schmelzen und kann dabei zur Kalibrierung benutzt werden.

Ist nur ein solcher Metallblockkalibrator verfügbar, kann nur ein Fixpunkt pro Tag in Betrieb genommen und aufrechtgehalten werden. Sind zwei oder drei solcher Metallblockkalibratoren verfügbar, ist es möglich, gleichzeitig Indium-, Zinn- und Zink-Schmelztemperaturen zur Verfügung zu haben, den ganzen Tag, jeden Tag.



Da die Kalibratoren und die Zellen kleiner sind, als die Normal-Zellen und deren Kalibratoren, ist es wichtig, die Effekte dieser Unterschiede zu berücksichtigen. Bezogen auf den Zinn- und den Zinkpunkt wird dieses nachfolgend beschrieben:

Für die Untersuchung wurde die Schlanke geschlossene Zinkzelle ausgesucht, da diese Ergebnisse am empfindlichsten gegenüber Wärmeableitung und thermischen Gradienten sind. Das bedeutet, hier treten die größten Fehler auf. Begründet ist dies mit den niedrigeren Temperaturpunkten bei Zinn und Indium und die damit verbundenen niedrigeren Temperaturgradienten und Wärmeableitungsfehler, da diese Kalibratoren näher an der Umgebungstemperatur sind.

Für alle Messungen wurde ein Normalthermometer Modell ISOTECH 909/25,5 Ohm verwendet, da es einen großen Sensor hat, und damit große Wärmeableitungsfehler zeigen würde, wenn diese vorhanden sind.

### **Meßmethode**

Das 25,5 Ohm SPRT wurde in einer großen geschlossenen Zelle in dem entsprechenden Kalibrator kalibriert. Die entsprechenden Werte für das Erstarrungsplateau wurden beobachtet und notiert.

Entsprechenderweise wurde in dem gleichen Kalibrator, mit dem gleichen Thermometer eine Schlanke geschlossene Zinkzelle untersucht, um irgendwelche Unterschiede in den Plateauwerten zu ermitteln.

Anschließend wurde die gleiche Schlanke geschlossene Zinkzelle in den kleinen Metallblock-Kalibrator gegeben und die Werte des Schmelzplateaus aufgeschrieben. In ähnlicher Weise wurde eine Schlanke Zinnzelle ausgemessen.

### **Ergebnisdiskussion**

Die angehängten Schmelzkurven stellen aktuelle Messergebnisse eines von UKAS (United Kingdom Akkreditations-Service) akkreditierten Schlanke-Fixpunktzellensystem dar. Die Schlanke Zelle selbst ist für einen robusten Gebrauch mit einem Metallmantel versehen. Die Zellen sind 5 Jahre alt und während der meisten Tage des Jahres im Gebrauch.

Die Zinkzelle mit der Serien Nr. Zn 160 begann die Schmelze exakt 1,4 mK unter der ITS 90 Temperatur und beendete das Plateau exakt 1,4 mK über dem ITS 90 Wert. Dieser Betrag ist innerhalb der Messunsicherheit der Kalibrierung des verwendeten SPRT.

Das Schmelzplateau bei der Zinnzelle mit der Serien Nr. Sn 101 begann exakt 0,6 mK unter ITS-90 Temperatur und endete 0,2 mK über der ITS-90 Temperatur, auch hier liegen diese Werte innerhalb der Messunsicherheit der Kalibrierung des verwendeten SPRT.

Die Temperatursollwerte der Kalibratoren waren 1,5 bis 2°C über der Schmelztemperatur, so dass die Schmelze während des gesamten Arbeitstages zur Verfügung stand.



Die Wahl eines Sollwertes näher an der Schmelztemperatur ermöglicht längere Plateaus. Dabei kann festgestellt werden, dass die Länge eines Plateaus proportional zu der Differenz von Schmelztemperatur und Sollwertes ist. Zum Beispiel ergibt eine Differenz von 2°C ein Plateau von 5 Stunden, eine Differenz von 1°C ermöglicht eine Schmelze von 10 Stunden.



Bild eines Temperatur-Blockkalibrators



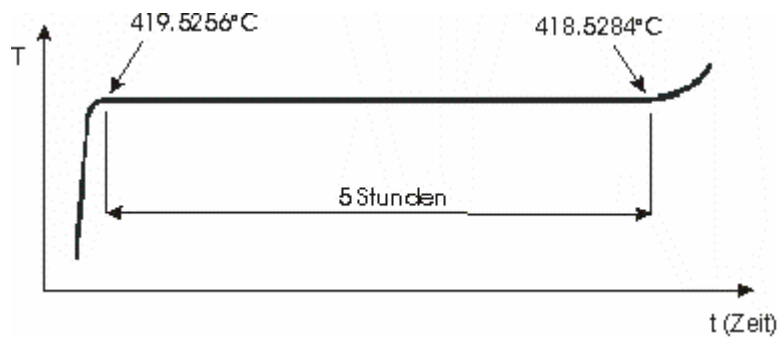
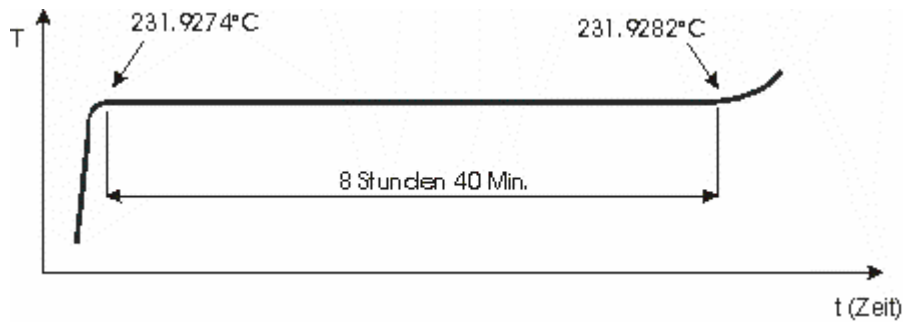
Bild einer schlanken Fixpunktzelle mit Metallmantel



Schmelzplateau einer 5 Jahre alten, in Metall gefassten Schlanken Zinnzelle 101 in einem Metallblockkalibrator Medusa 1.

Sollwert 233,5°C, 1,5°C über dem Schmelzpunkt.

ITS-90-Wert 231,928, 80% der Steigung liegen innerhalb von 0,8mK



Schmelzkurve einer 5 Jahre alten in Metall gefassten Zinkzelle, Zn 160, in Metallblockkalibrator Medusa 1.

Solltemperatur 421,5, 2°C über der Schmelze.

ITS-90-Wert 419,527°C, 80% der Steigerung liegen innerhalb von 2,8mK



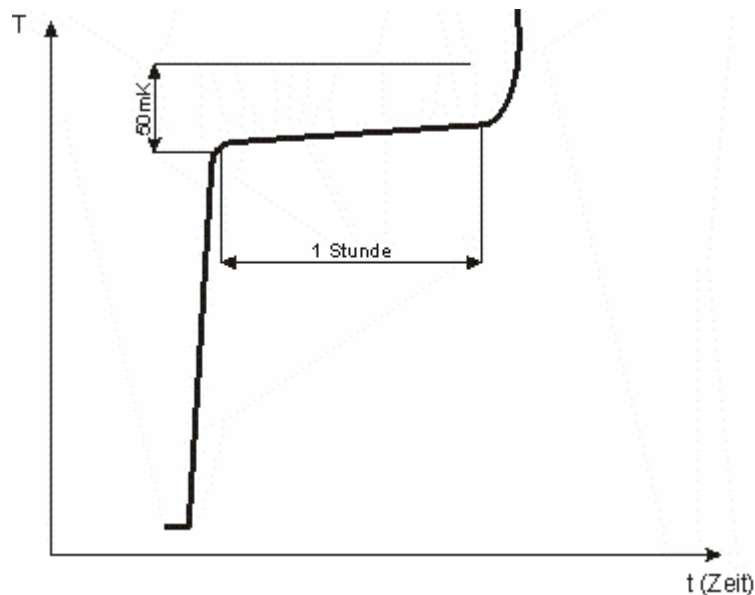
## Schlanke Aluminium- u. Silberzellen

Die Gruppe 3 der Betrachtung beinhaltet Schlanke Aluminium- und Silberfixpunktzellen.

Um bei diesen Fixpunkten ein langes gleichmäßiges Plateau zu bekommen, ist es notwendig, diese Zellen in einen sehr teuren Kalibrator zu geben, der ein Kalium-Wärmerohr besitzt, mit einem extrem kleinen Temperaturgradienten, entlang des Kalibriervolumens. Diese Kombination der Schlanke Fixpunktzellen und dem entsprechenden Kalibrator ermöglicht ein Schmelzplateau von mehr als 2 Stunden mit einer Flachheit von 3-5 mK. Sehen Sie dazu das nachfolgende Bild.

Schmelzplateau einer Schlanke Aluminiumzelle

Der Wärmerohrfen wurde auf einen Sollwert von 661,80°C gefahren.



## Literaturangaben

1. Optimal Realization of the Defining Fixed Points of the ITS-90 that are used for Contact Thermometry.  
  
CCT Working Group – B.W. Mangum (retired from NIST), Chairman; P. Bloembergen (retired from VSL); M. V. Chattle (retired from NPL); B. Fellmuth (PTB); P. Marcarino (IMGC); and A. I. Pokhodun (VNIIM).
2. The Freezing Points for High Purity Metals as Precision Temperature Standards.  
  
Precision Measurements with Standard Resistance Thermometers; E. H. McLaren.
3. Completely Automated Fixed Points from ITS-90 for Industry – Points On The Temperature Scale (POTTS).  
  
John P. Tavener, Isothermal Technology Limited (Isotech), Pine Grove, Southport, England.
4. Sealed Cells, Open Cells, Slim Cells.  
  
Isotech Journal of Thermometry – Vol. 2, No. 1, Second Quarter 1991.
5. The International Temperature Scale ITS-90. W. Blanke  
PTB-Mitteilungen 99 (1989) Nr. 6

