

SYSTECH Systemtechnik GmbH
Lauf an der Pegnitz

**Entwicklung einer Multimesstation
mit selbstüberwachender Sensorik**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt
gefördert unter den Az.: 23272 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Gerald Scharrer, Veronika Gerhard und Michael Krauß

März 2009

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	23272	Referat	22	Fördersumme	123.648,00 €
----	--------------	---------	-----------	-------------	---------------------

Antragstitel Entwicklung einer Multimesstation mit selbstüberwachender Sensorik

Stichworte Produkt, Sensor

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
39 Monate	15.10.2005	31.12.2008	1

Zwischenberichte: alle 6 Monate Kurzbericht

Bewilligungsempfänger **SYSTECH Systemtechnik GmbH**
Gruberstr. 5
91207 Lauf

Tel **09123/9411-0**
Fax **09123/9411-33**

Projektleitung
Herr Scharrer
Bearbeiter

Kooperationspartner Südzucker AG, Werk Plattling

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

pH-Messungen in Produktionsprozessen sind oftmals durch die Umgebungsbedingungen beeinflusst und ermöglichen daher bei vertretbarem Aufwand keine qualitativ hochwertigen Ergebnisse. Ziel ist daher die exakte Erfassung und Steuerung des pH-Wertes in Prozessmedien. Ausschlaggebend hierfür ist, dass neben einer geeigneten Sensorik, ein Verfahren eingesetzt wird, welches Aufschluss über den technischen Zustand der Sonde (z. B. die Belegung mit Rückständen aus dem Prozessmedium) gibt. Entsprechend einem zugrundeliegenden Patent ist dies durch Beaufschlagung der Sonde mit verschiedenen Vergleichsmedien und Aufnahme von zeitlich verteilten Messreihen möglich. Da das Verfahren mittels einer industrietauglichen geschlossenen Armatur durchgeführt werden soll, ist es erforderlich diese so zu gestalten, dass durch ein Baukastensystem bei Bedarf auch weitere unterschiedliche Medien an die Sonde geführt werden können. Weiterhin können mittels der Armatur erforderliche Korrekturmaßnahmen durch Spülen und Kalibrieren angebunden werden können. Durch den Einsatz des Verfahrens wird die Qualität des Endproduktes unter Minimierung des Produktionsausschusses erreicht. Prozesse in denen eine nachfolgende Neutralisation mit Neutralisationsmedien erforderlich wird, kann die Reduzierung dieser erreicht werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Aufbauend auf den bisherigen Entwicklungserkenntnissen bei der Verfassung des Patentbesitzes erfolgt eine ingenieurtechnische Auslegung mit anschließenden Optimierungen der Software-Steuerung und der Armatur. Die Eignung der gewählten Technik wird in Labortests ermittelt. Nach Optimierung der Entwicklungsergebnisse erfolgt ein mehrmonatiger Feldtest in einer Zuckerraffinerie.

Ergebnisse und Diskussion

Auf Grund der im Verfahren enthaltenen Vergleichsmessung mit einem Referenzmedium ist es definitiv möglich, eine Aussage über die technische Funktionalität des pH-Sensors, entsprechend dem Verschmutzungsgrad, sowie dem Ansprech- und Reaktionsverhalten herbei zu führen.

Mit dem pH-Vergleichsverfahren kann zum einen das Bedienpersonal rechtzeitig auf notwendige Wartungsarbeiten, als auch auf einen anstehenden Elektrodentausch hingewiesen werden. Zum anderen können durch Alarm- oder Steuerfunktionsausgaben, ein zu hoher Verbrauch von Dosiermedien wie Säure und Laugen rechtzeitig gemeldet und weitgehend unterbunden werden.

Für Messaufgaben die nur einen minimalen pH-Messfehler zulassen, muss der gemessene pH-Wert des verschmutzten Sensors, unter Umständen nachkorrigiert werden.

Allein durch das pH-Vergleichsverfahren mit einem Referenzmedium ist dies aber nicht möglich. Auf Grund der ermittelten Versuchsergebnisse, ist eine Korrektur des gemessenen pH-Prozesswertes mit Hilfe einer zusätzlichen Probeentnahmemessung (pH-Probeentnahmeverfahren) durchaus realisierbar.

Zunächst war angedacht, zusätzlich zur Entwicklung der Verfahrensaufgaben über PC-Steuerung eine Kleinstarmatur im Baukastensystem zu konstruieren. Die vorgesehene Konstruktion einer Kleinstarmatur, sollte es ermöglichen auch Pufferlösungen als Referenzmedium mit kleinster Verbrauchsmenge verwenden zu können. Während der Feldversuche bei Südzucker AG stellte sich heraus, dass eine Kleinstarmatur nicht ohne weiteres eingesetzt werden kann, da selbst handelsüblichen Ventilen und Armaturen als auch Rohrleitungen zur Verstopfung neigten.

Im zweiten Jahr unserer Entwicklungstätigkeit wurde versucht den gemessenen pH-Wert, für den notwendigen Regelungsprozess der Südzucker AG, auf Grundlage der pH-Vergleichsmessung automatisch nach zu korrigieren. Dabei wurde der korrigierte Wert als Ist-Wert für die Regelung bereitgestellt.

Wie sich während der Versuchsreihen herausstellte, konnte der von uns ermittelte Korrekturwert jedoch so nicht als Regelungsgröße herangezogen werden.

Auf Grund dieser Erkenntnis, wurde eine Verlängerung unseres Entwicklungszeitraums um ein drittes Jahr beantragt.

Im dritten Jahr der Entwicklungsphase (Kampagne 2008), konzentrierte sich der Schwerpunkt unserer Entwicklungstätigkeit auf die Korrektur der pH-Prozessmessung. Hierzu wurde das Konzept um eine zusätzliche pH-Messung (pH-Probeentnahme-Elektrode) ergänzt.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Für die Markteinführung wurde mittlerweile ein Prospekt erstellt, dieses steht unseren Kunden als Informationsmaterial zur Verfügung. Weiterhin sind auch Messeauftritte angedacht.

Fazit

Als Haupt-Anwendungsgebiet des reinen "pH-Vergleichsverfahren" sehen wir Anlagen, deren Produktion über die Regelung eines pH-Wertes geführt, oder zumindest überwacht werden soll.

Da beim automatisierten Vergleichslauf eine relativ große Menge des Referenzmediums verbraucht wird, und da Pufferlösungen nicht so ohne weiteres mehrfach verwendet werden können, sind Pufferlösungen hierfür zu teuer.

Deshalb sollte das Verfahren nur bei Kundenanlagen eingesetzt werden, bei denen Trinkwasser als Referenzmedium eingesetzt werden kann, dass heißt der pH-Messwert des Prozessmediums einen ausreichend großen Abstand zum pH-Wert des Trinkwassers hat.

Auf Grund der Vergleichsmessung (pH-Vergleichsverfahren) mit einem Referenzmedium ist es definitiv möglich, eine Aussage über die technische Funktionalität des pH-Sensors, entsprechend dem Verschmutzungsgrad, sowie dem Ansprech- und Reaktionsverhalten herbei zu führen.

Somit kann zum einen das Bedienpersonal rechtzeitig auf notwendige Wartungsarbeiten, als auch auf einen anstehenden Elektrodentausch hingewiesen werden. Zum anderen können durch Alarm- oder Steuerfunktionsausgaben, ein zu hoher Verbrauch von Dosiermedien wie Säure und Laugen rechtzeitig gemeldet und weitgehend unterbunden werden.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Bildern und Tabellen	6
Verzeichnis von Begriffen und Definitionen.....	6
Zusammenfassung:	7
Einleitung.....	9
Hauptteil	10
Ausgangssituation bei der Firma Südzucker AG	10
Entwicklung im Vorfeld der Versuchsreihen.....	10
Versuche vor dem ersten Feldeinsatz bei der Südzucker AG.....	11
Erkenntnisse aus dem ersten Feldeinsatz bei der Südzucker AG (Zuckerrübenkampagne 2006)	11
Erkenntnisse des zweiten Feldeinsatzes bei der Südzucker AG (Zuckerrübenkampagne 2007)	14
Durchführung der letzten Versuchsreihe (Kampagne 2008)	19
Geplantes Vorgehen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse	19
Fazit.....	20
Literaturverzeichnis.....	22
Anhang	23
A1 Patentanmeldung.....	23

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Abbildung 1: pH-Verläufe während einzelner Vergleichszyklen	12
Abbildung 2: Abweichung der Prozesselektrode zur Vergleichselektrode in der 1. Messreihe 2006	13
Abbildung 3: Diagramm pH-Verlauf bei Vergleichszyklen	14
Abbildung 4: Diagramm pH-Werte beider Elektroden beim Vergleichszyklus	15
Abbildung 5: Ventil-Konzept für die letzte Kampagne 2008 im Normalbetrieb	16
Abbildung 6: Erste Phase des Testzyklus.....	17
Abbildung 7: Zweite Phase des Testzyklus.....	17
Abbildung 8: Letzte Phase des Testzyklus mit Reaktionstest	18
Abbildung 9: Letzte Phase des Testzyklus ohne Reaktionstest	18
Abbildung 10: Vor-Prototyp des Kompaktschaltsschranks.....	20

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Begriff	Erläuterung
pH	Maß für die Aktivität der H ⁺ -Ionen (Protonen) eines Mediums
pH-Messkette	Messeinrichtung zur Bestimmung des pH-Wertes, bestehend aus einer Arbeits- und einer Referenzelektrode
Saftreinigung	Verfahrensschritt der Zuckergewinnung aus Zuckerrüben - Partielle Entfernung der Nichtzuckerstoffe aus dem Rohsaft verbunden mit der Herstellung eines thermostabilen gereinigten Saftes für die Eindampfung
Carbonatation	Verfahrensschritt der Zuckerrüben-Saftreinigung, bei dem kohlendioxidhaltiges Gas in den gekalkten Saft eingeleitet wird (z.B. 1. Carbonatation, 2. Carbonatation)

Zusammenfassung:

Durchgeführte Versuche

Als Grundlage für die Entwicklungstätigkeit dient die Patentanmeldung (Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/057323 A1 vom 08. Juli 2004), siehe Anhang.

Im Rahmen des Entwicklungsprojektes wurde ein Messsystem entwickelt, das den pH-Sensor auf seine Funktionstüchtigkeit selbständig überwacht und das Anlagenbedienpersonal auf einen notwendigen Wartungseingriff hinweist. Zusätzlich werden Empfehlungen zum Ersetzen des Sensors ausgegeben.

Dabei wurden folgende Versuche durchgeführt:

Im ersten Jahr des Projektzeitraums wurden hauptsächlich die Ventilansteuerung über die PC-Software getestet, und die pH-Werte mit Hilfe der Software kontinuierlich aufgezeichnet und ausgewertet. Zusätzlich erfolgte auch eine Auswertung der Messergebnisse durch den direkten Vergleich mit den Laborwerten der Südzucker AG.

Im zweiten Jahr wurde versucht den gemessenen pH-Wert, für den notwendigen Regelungsprozess der Südzucker AG, auf Grundlage der pH-Vergleichsmessung automatisch nach zu korrigieren. Dabei wurde der korrigierte Wert als Ist-Wert für die Regelung bereitgestellt.

Wie sich während der Versuchsreihen herausstellte, konnte der von uns ermittelte Korrekturwert jedoch so nicht als Regelungsgröße herangezogen werden.

Auf Grund dieser Erkenntnis, wurde eine Verlängerung unseres Entwicklungszeitraums um ein drittes Jahr beantragt.

Im dritten Jahr der Entwicklungsphase (Kampagne 2008), konzentrierte sich der Schwerpunkt unserer Entwicklungstätigkeit auf die Korrektur der pH-Prozessmessung. Hierzu wurde das Konzept um eine zusätzliche pH-Messung (pH-Probeentnahme-Elektrode) ergänzt.

Erzielte Ergebnisse

Die Versuchsergebnisse haben erwiesen, dass sowohl eine Verschmutzung als auch das zeitliche Ansprechverhalten der pH-Elektroden erkannt werden kann. Somit lässt sich der Zeitpunkt, für eine Wartung und auch ein zu erwartender Austausch der pH-Messkette vorher bestimmen. Als Grundlage hierzu dient die, aus dem von uns sogenannten "pH-Vergleichsverfahren", ermittelte pH-Mess-Abweichung zum Vergleichsmedium der jeweiligen pH-Elektroden.

Besonders bei Neutralisationsanwendungen ist dies eine wichtige Voraussetzung, um einen zu hohen Verbrauch an Neutralisationsmitteln (Säure / Laugen) während der Dosierung zu vermeiden.

Kooperationspartner

Kooperationspartner ist die Südzucker AG, Werk Plattling.

Hier wurden die Versuche im Safftreinigungsprozess der Zuckerrübenkampagne durchgeführt.

Die Südzucker AG ist als Kooperationspartner besonders gut geeignet, weil dort bereits nach kurzer Einsatzdauer der pH-Elektroden mit einer Verschmutzung zu rechnen ist. Dies gibt uns die Gelegenheit schnell zu unseren Messergebnissen zu gelangen. Bei anderen Prozessen würde es wesentlich länger dauern, bis vergleichbare Veränderungen auftreten.

Einleitung

Die messtechnische Analyse von Medien und insbesondere die Bestimmung des exakten pH-Wertes ist nachwievor schwierig und fehlerbehaftet. Für die elektronische pH-Wertbestimmung werden geringe Potentialunterschiede (Spannungen) zwischen der Mess- und Referenzelektrode erfasst. Die Glasmembran der pH-Messelektrode tauscht H^+ -Ionen mit der Messlösung aus, dadurch ändert sich die Spannung zwischen Mess- und Referenzelektrode. Bei konstanter Temperatur ist die Spannung proportional zum pH-Wert. Der Umrechnungsfaktor (von Spannung zum pH-Wert) ist demnach abhängig von der jeweiligen Temperatur.

Eine ausreichende Durchlässigkeit der Glasmembrane ist für ein zuverlässiges Messergebnis unbedingt erforderlich. Die mit der Zeit auftretende Belegung mit Rückständen aus dem Prozessmedium absorbiert jedoch das tatsächliche pH-Spektrum des zu messenden Mediums. Das Problem dabei ist, dass die Verschlechterung der pH-Elektrode anhand des angezeigten Mess-Ergebnisses, nach derzeitigem Stand der Technik, nicht erkannt werden kann.

Eine zunehmende Elektrodenverschmutzung und die damit einhergehende, verminderte Reaktion der pH-Messelektrode führen bei Neutralisationen zu einem Überschwingverhalten der Dosiervorgänge. Dadurch ergibt sich ein unnötig hoher Verbrauch an Neutralisationsmitteln, oder auch eine unkontrollierte Verschmutzung des Abwassers.

Um den Prozess zu überwachen, werden z. B. zusätzlich Prozessmedienproben entnommen und über pH-Handmessungen im Labor überprüft. Es werden Wartungen meistens nur dann eingeleitet, wenn die Abweichung zwischen den beiden pH-Werten zu groß wird. Dieses Verfahren ist aber sehr kostenintensiv und auch nicht sicher.

Ziel ist daher eine exakte Erfassung des pH-Wertes in Prozessmedien. Ausschlaggebend hierfür ist, dass neben einer geeigneten pH-Sensorik, ein Verfahren eingesetzt wird, welches Aufschluss über den technischen Zustand der pH-Elektrode (z.B. die Belegung mit Rückständen aus dem Prozessmedium) gibt. Entsprechend des zugrundeliegenden Patents (Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/057323 A1 vom 08. Juli 2004) ist dies durch Zuführen eines Vergleichsmediums über die pH-Sonde, sowie die Aufnahme von zeitlich verteilten Messreihen möglich. Da das Verfahren mittels einer industrietauglichen pH-Bypass-Durchlaufarmatur durchgeführt werden soll, ist es erforderlich diese so zu gestalten, dass durch ein Baukastensystem bei Bedarf auch weitere unterschiedliche Medien an die pH-Elektrode geführt werden können. Weiterhin können mittels der Armatur erforderliche Korrekturmaßnahmen durch Spülen und Kalibrieren angebunden werden.

Durch den Einsatz des pH-Vergleichsverfahrens soll unter anderem auch die Qualität des Endproduktes unter Minimierung des Produktionsausschusses erreicht werden. Bei Prozessen in denen eine nachfolgende Neutralisation der Prozessmedien erforderlich wird, kann eine Reduzierung von Neutralisationsmittel erreicht werden.

Hauptteil

Ausgangssituation bei der Firma Südzucker AG

Die Firma Südzucker AG überwacht bzw. regelt mehrere Prozesse der Zuckerrübenverarbeitung mit Hilfe einer pH-Messung im Prozessmedium.

Unsere Versuchsreihen fanden im Saftreinigungsprozess, nach der ersten Carbonatation des Zuckerrübensaftes statt. Der zu messende pH-Prozesswert lag im Bereich von pH 10, bei 80-90°C.

Um sicherzustellen, dass die ermittelten pH-Messergebnisse noch richtig sind, wird zur Zeit im Abstand von vier Stunden eine Probe des Mediums entnommen und im Labor geprüft. Um einen pH-Messfehler durch unterschiedlich lange Abkühlungszeiten auf dem Weg ins Labor auszuschließen, wird die Prozessmediumsprobe im Labor immer auf 25°C abgekühlt. Der Labor-pH-Wert weicht dabei um ca. $\Delta\text{pH } 1,2-1,4$ vom gemessenen pH-Prozesswert ab. Diese pH-Abweichung ist jedoch nicht ungewöhnlich, da der pH-Wert immer temperaturabhängig ist.

Um den Laborwert und den gemessenen Prozesswert direkt vergleichen zu können, wird die gemessene pH-Wertgröße mittels eines zusätzlichen Offsetwertes von den zuständigen Mitarbeitern der Südzucker AG angepasst. Der korrigierte Wert dient der Regelung als Grundlage.

Sobald die Differenz zwischen dem Laborwert und dem dazugehörigen pH-Messwert (einschließlich des aktuellen Offsets) um mehr als $\Delta\text{pH } \pm 0,1$ abweicht, muss der Offsetwert nochmals um diese Differenz angepasst werden.

Die sichere Prozessregelung wird über zwei redundanten pH-Messungen gewährleistet. Wobei immer nur ein pH-Wert direkt auf die Regelung geschaltet wird, die zweite Messung ist nur als Referenzmessung vorgesehen. Während eventueller Wartungsarbeiten an pH-Elektroden wird sofort auf die redundante pH-Messung umgeschaltet.

Um die Betriebssicherheit nicht zu gefährden, wurden für die Durchführung der benötigten Versuchsreihen zum "pH-Vergleichsverfahren", eine zusätzliche, unabhängige pH-Messung für das zu messende Prozessmedium installiert.

Entwicklung im Vorfeld der Versuchsreihen

In der vorrausgehenden Entwicklung zum Patent (siehe Anhang) wurde ein elektronischer pH-Messumformer mit Mikrocontroller vorgesehen und entwickelt. Die ursprünglich geplante Mikrocontroller-Lösung ist jedoch hinsichtlich der unterschiedlichen Prozessgegebenheiten beim Kunden nicht praktikabel und hinsichtlich der benötigten Zulassungen z.B: von EMV-Zulassungen u.ä. sehr kostenintensiv.

Deshalb wurde entschieden, an Stelle einer Mikrocontroller-Variante, diese mit einer industrietauglichen PC-Lösung zu realisieren. Dies bietet auch den Vorteil, dass bei einer Systemnachrüstung die bereits vorhandenen pH-Messumformer (insofern die von uns benötigten Prozessausgänge vorhanden sind) nicht ausgetauscht werden müssen.

Ein weiterer Grund für die Entscheidung war, dass wir auf eine bereits entwickelte Messdatenerfassung- und Visualisierungssoftware aufsetzen konnten. Hierzu wurden eine eigenständige Softwareapplikation für das "pH-Vergleichsverfahren"

implementiert. Dies beinhaltet u.a. die Funktionen für die pH-Messauswertungen, die daraus abzuleitende Steuerungsaufgaben der Ventile und das Meldesystem.

Bei den ersten Versuchsreihen standen deshalb die Funktionalität der Software, die Geschwindigkeit der Messung sowie die kontinuierliche Aufzeichnung und Auswertung der Messergebnisse im Vordergrund.

Bei der Wahl des Referenz- bzw. Vergleichsmediums bot sich Trinkwasser an. Der pH-Wert des zu messenden Prozessmediums bei Südzucker AG, bietet genügend Differenz (ca. ΔpH 2-3) zum pH-Vergleichswert des Trinkwassers.

Versuche vor dem ersten Feldeinsatz bei der Südzucker AG

Da bei Südzucker Trinkwasser als Vergleichsmedium verwendet wurde, dessen pH-Wert zumindest in einem engen Bereich schwanken kann, wurde zusätzlich für eine möglichst genaue Korrekturrechnung des pH-Prozesswertes, eine pH-Messung im Trinkwasser installiert. Diese Messeinrichtung wurde ebenso in unserer eigenen, im Haus befindlichen Versuchsanlage ergänzt.

Weiterhin wurde die Software erstellt, diese beinhaltet eine automatisierte Prozesssteuerung, Überwachung der Vergleichswerte inklusive der Ermittlung der Vergleichsintervalle.

Vorgesehen wurden auch eine Korrekturrechnung des erfassten Messwertes und eine Ausgabe an die weiterführende Prozessebene (Regelung).

Die PC- Steuerung wurde in der, in unserem Haus befindlichen, Versuchsanlage getestet und entsprechend optimiert.

Erkenntnisse aus dem ersten Feldeinsatz bei der Südzucker AG (Zuckerrübenkampagne 2006)

Der Testbetrieb wurde vom 04.10.2006 bis zum 09.12.2006 durchgeführt.

Bei der Versuchsreihe wurde unsere PC-Steuerung erstmals im Dauerbetrieb getestet. Die Steuerung des Messverfahrens und Aufzeichnung der Messwerte funktionierte einwandfrei, und auch die Verarbeitungsgeschwindigkeit des Systems war völlig ausreichend.

Auf Grund der hohen Mediumstemperatur war die Temperaturdifferenz zwischen Prozess- und Vergleichsmedium mit 50 °C sehr groß. Deshalb musste dafür gesorgt werden, dass die Vergleichszyklen entsprechend lange andauerten.

Wenn man den zeitlichen Verlauf der pH-Prozesswerte bei den einzelnen Vergleichszyklen betrachtet, kann man eine Zunahme der pH-Wert-Differenz zwischen Prozess- und Vergleichsmessung feststellen. Ebenso verschlechtert sich mit der Zeit auch die Reaktion.

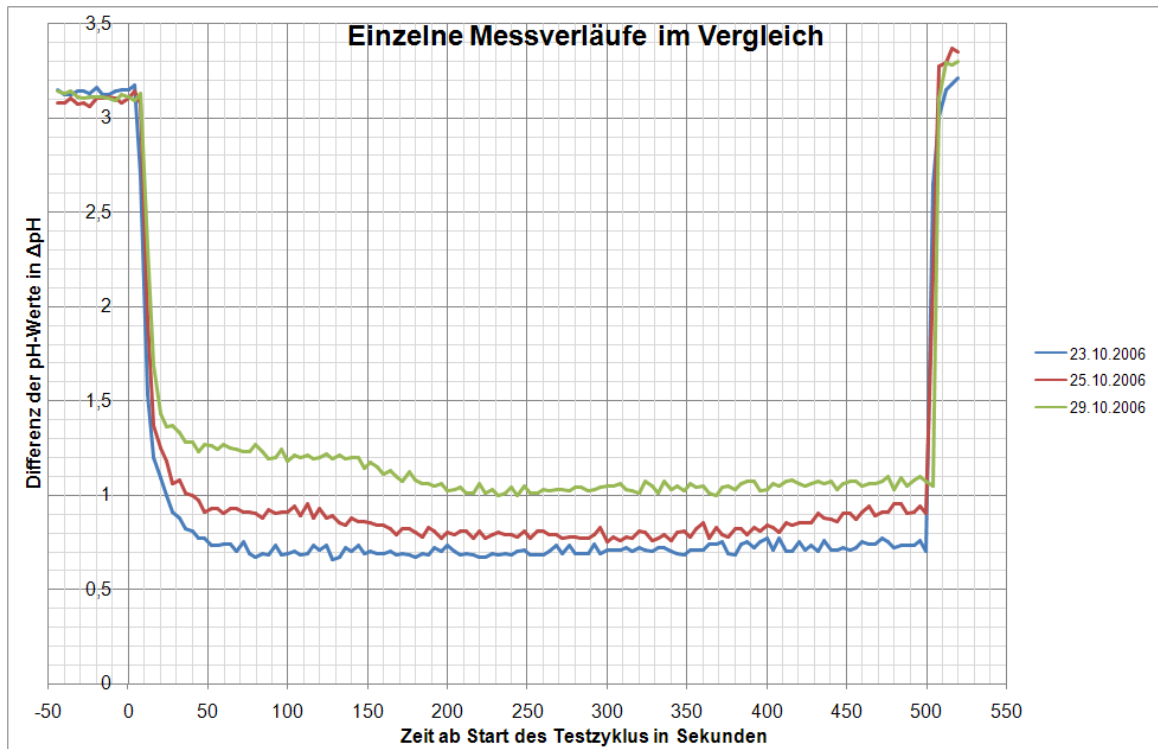


Abbildung 1: pH-Verläufe während einzelner Vergleichszyklen

Bei der Auswertung der Versuchsreihen 2006 wurde aber auch erkannt, dass die Differenz der pH-Werte bei der Vergleichsmessung mit Trinkwasser nicht nur zunimmt, sondern ohne das Wartungsarbeiten erfolgten, auch abnehmen kann. Was diese Verbesserung der Messwerte bewirkte wurde uns nicht bekannt. Diese liegen vermutlich an Veränderungen der Materialzusammensetzung oder an Mikroorganismen im Rohstoff. Diese Verbesserung war jedoch nicht reproduzierbar und auch untypisch.

Nach einem Monat der Kampagne war die Zuleitung zur pH-Messarmatur vollständig zugesetzt. Nachdem diese Verstopfung entfernt war, reagierte die pH-Prozesselektrode so träge, dass diese ersetzt werden musste. Auch bei der Ersatzelektrode zeigte sich ein untypisches Verhalten (siehe Abbildung 2).

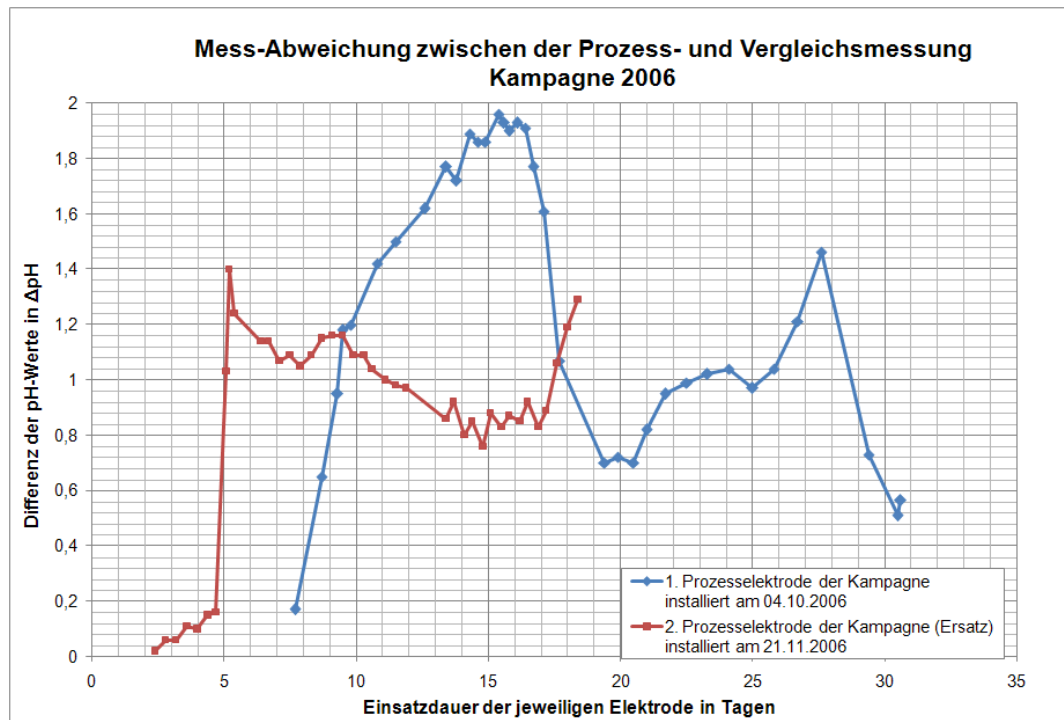


Abbildung 2: Abweichung der Prozesselektrode zur Vergleichselektrode in der 1. Messreihe 2006

Im Vorfeld der Versuche wurde vermutet, dass die pH-Messabweichung (Messfehler) der verschmutzten Prozesselektrode im Vergleichsmedium genauso groß ist wie bei der Messung im Prozessmedium. Demzufolge hätte die Differenz dem Messwert aufgeschlagen werden können. Aber beim Vergleich mit dem Laborwerten der Südzucker AG hat sich herausgestellt, dass die pH-Abweichung zum Laborwert wesentlich geringer ist. Jedoch wurde vermutet, dass die Differenz dem Messwert zumindest zum Teil gegenrechnet werden kann.

Die Versuchsauswertung wurde generell durch die große Temperaturdifferenz zwischen Prozess- und Labormessung erschwert.

Der pH-Prozesswert konnte nicht so ohne weiteres auf die Referenztemperatur korrektur-gerechnet werden, da der Temperaturkoeffizient $\Delta\text{pH}/\Delta T$ materialabhängig und uns unbekannt ist.

Erkenntnisse des zweiten Feldeinsatzes bei der Südzucker AG (Zuckerrübenkampagne 2007)

Bei dieser Versuchsreihe im Zeitraum vom 27.09.2007 bis 20.12.2007 lag der Schwerpunkt auf der Ermittlung des exakten pH-Prozesswertes und dessen Korrekturrechnung. Diese Korrektur bezog sich auf die zunehmende Verschmutzung der Elektrode.

Der daraus resultierende, korrigierte Messwert wurde als Istwert auf die Regelung der Südzucker AG geführt.

Da der pH-Laborwert wie vorher erwähnt auf 25°C und der gemessene pH-Prozesswert auf ca. 85°C bezogen ist, wurde auch bei unserer pH-Messung dieser temperaturbedingte Offsetwert hinzuaddiert. Dieser Offsetwert und zusätzlich die Temperatur-Offsetwerte der beiden redundant geführten pH-Prozessmessungen wurden für die Auswertung protokolliert.

Zunächst wurde davon ausgegangen, dass der gemessene Δ pH-Messwert bei den Vergleichsläufen, zumindest anteilig für die Korrektur verwendet werden kann.

Nach mehreren Wochen der Versuchsdauer in der Kampagne 2007 wurde, entsprechend aller aufgezeichneten pH-Messwerte, ein Korrekturoffset von einem Viertel der Vergleichsmessungsdifferenz als geeignet angesehen.

Am Ende der dreimonatigen Kampagne wurde beim Vergleich des Verschmutzungskorrekturwertes und des von Südzucker regelmäßig nachjustierten "Temperatur"-Offsetwertes festgestellt, dass der hinzuaddierte Betrag unseres Korrekturwertes vom Südzucker-Offsetwert wieder abgezogen wurde.

Während der Versuchsauswertung wurde bei der verschmutzten Elektrode zusätzlich eine Anomalie des Einschwingvorganges während des Vergleichszyklus festgestellt.

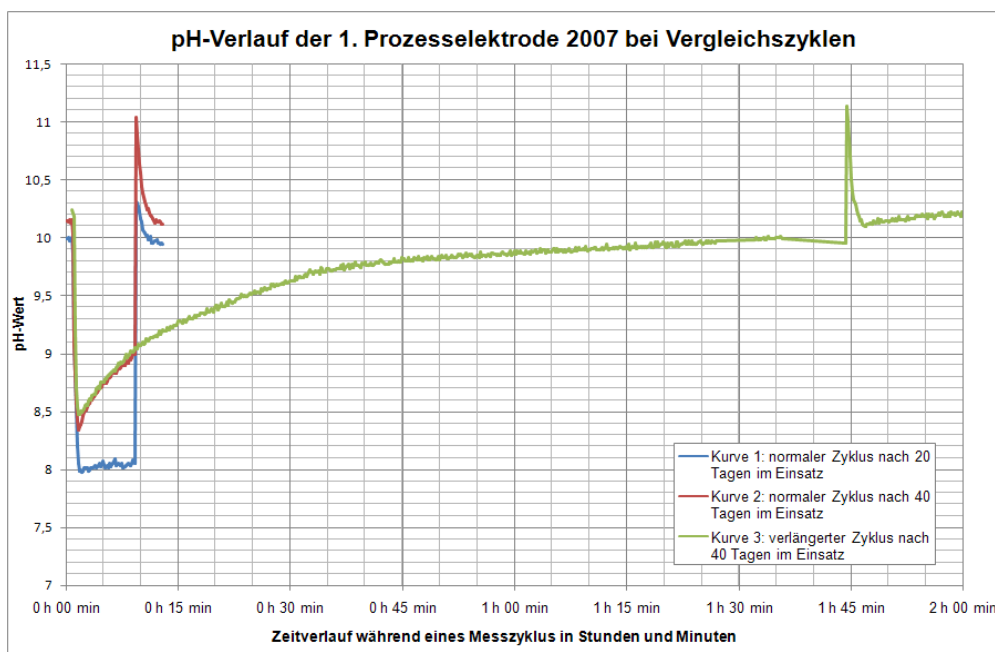


Abbildung 3: Diagramm pH-Verlauf bei Vergleichszyklen

Im Normalfall pendelt sich, auch bei zunehmender Verschmutzung der pH-Elektrode, der pH-Prozesswert beim Vergleichslauf auf einen gleich bleibenden Wert ein (Kurve 1). Bei der zu dem Zeitpunkt, massiven Verschmutzung der Elektrode (Kurve 2) lief der Wert

nach der ersten Reaktion im Vergleichszyklus nach oben weg. Das veranlasste uns, den Vergleichszyklus einmalig von 8 Minuten auf 1 Stunde und 44 Minuten zu verlängern. Dabei stieg der pH-Wert noch weiter bis zu einen Sättigungsbereich an, der im pH-Bereich des Prozessmediums liegt (Kurve 3).

Zumindest kann ein derartiges Ansteigen des pH-Wert-Verlaufs innerhalb des Vergleichszyklus als zusätzliches Kriterium für Wartungsintervalle oder den Austausch herangezogen werden.

Wenn man die Differenz der angezeigten pH-Werte während der Vergleichszyklen über den gesamten Zeitraum der Versuchsreihen betrachtet (Abbildung 4), so kann man erkennen, dass die Abweichung stetig zunimmt (Kurve 1 und 2). Im Gegensatz zum Versuch im Vorjahr, bei dem die Abweichung auch wieder kleiner wurde (Kurve 3).

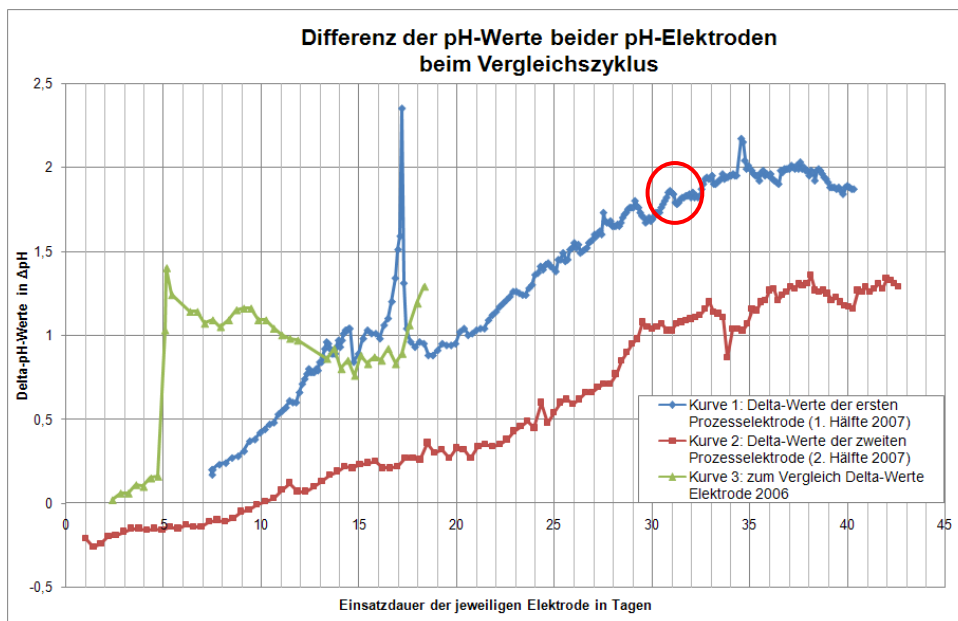


Abbildung 4: Diagramm pH-Werte beider Elektroden beim Vergleichszyklus

Ebenso erkennt man, dass die Abweichung, der ausgetauschten pH-Elektrode (Kurve 2), deutlich geringer ausfiel, als bei der 1. Elektrode (Kurve 1). Dies liegt vermutlich an Veränderungen der chemischen Zusammensetzung, oder an der Anlaufphase zu Beginn der Zuckerrübenverarbeitung. Abgesehen davon wurde ab dem 32.Tag der Kampagne dem Zuckerrüben-Rohsaft zusätzlich Natronlauge zugeführt. Ab diesem Zeitpunkt (roter Kreis) stieg die pH-Differenz der Vergleichsmessung und damit auch die Verschmutzung der ersten und anschließend der zweiten Elektrode nicht mehr so schnell an wie vorher.

Anhand der beiden Kampagnen kann man erkennen, dass es mit dem Vergleichsverfahren zwar möglich ist, den Zeitpunkt für Wartungsarbeiten zu bestimmen und Aussagen über den Zustand der Elektrode zu machen. Aber die Korrektur des Messergebnisses funktioniert mit dieser Methode nicht. Deshalb wurde für die letzte Kampagne das verfahrenstechnische Konzept neu überarbeitet.

In dem neuen Konzept wird eine zusätzliche pH-Messung mit eingebaut. Die Messung entspricht dem Prinzip einer Probeentnahme, das heißt die zusätzliche pH-Elektrode wird nur kurzzeitig mit dem Medium beaufschlagt. Die Prozessmessung bleibt dabei unverändert im Medium, damit könnte die pH-Wert-Differenz dem Messwert aufgeschlagen werden. Da man aber auch bei der Probeentnahmemessung mit einer Verschmutzung rechnen muss, wird diese vorher noch mit dem Vergleichsmedium gespült, um hier eine eventuell bestehende Differenz zu erfassen.

Das überarbeitete Konzept wird in den folgenden Abbildungen verdeutlicht:

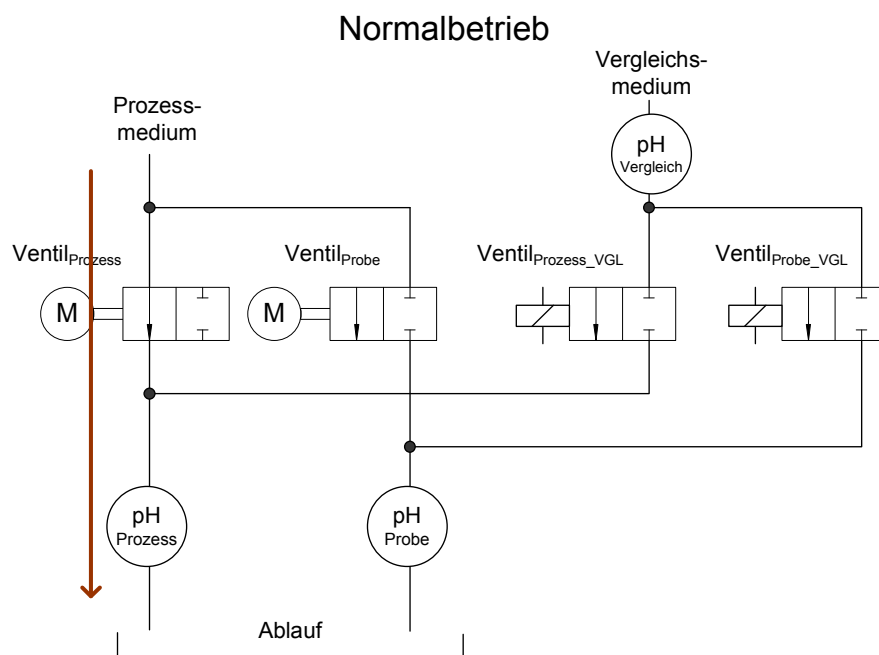


Abbildung 5: Ventil-Konzept für die letzte Kampagne 2008 im Normalbetrieb

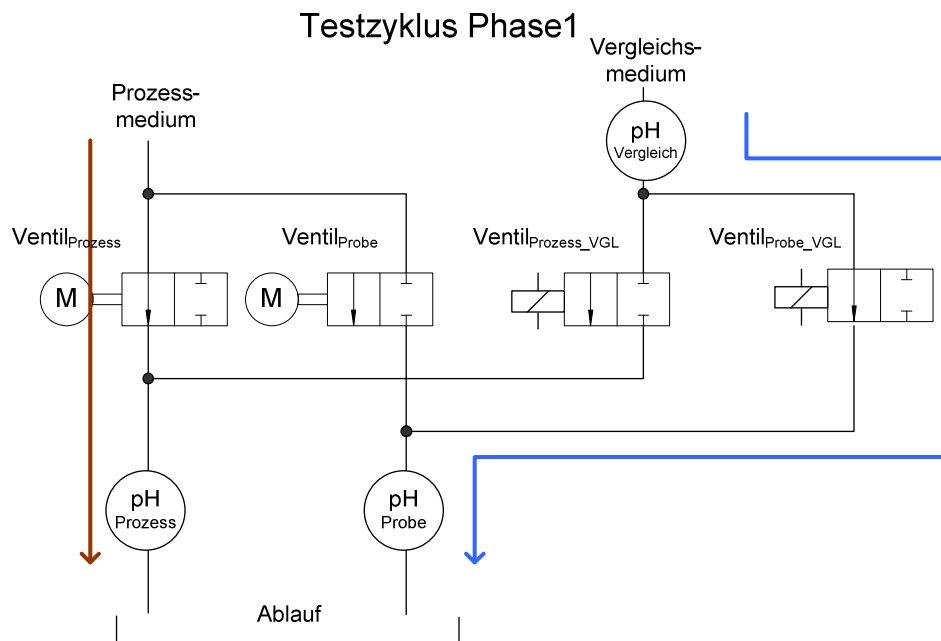


Abbildung 6: Erste Phase des Testzyklus

Die Dauer des Vergleichszyklus ist den Kundenbedürfnissen variabel anzupassen. Erfasst wird hier die Abweichung zwischen den Prozess- und Probeentnahmemessung.

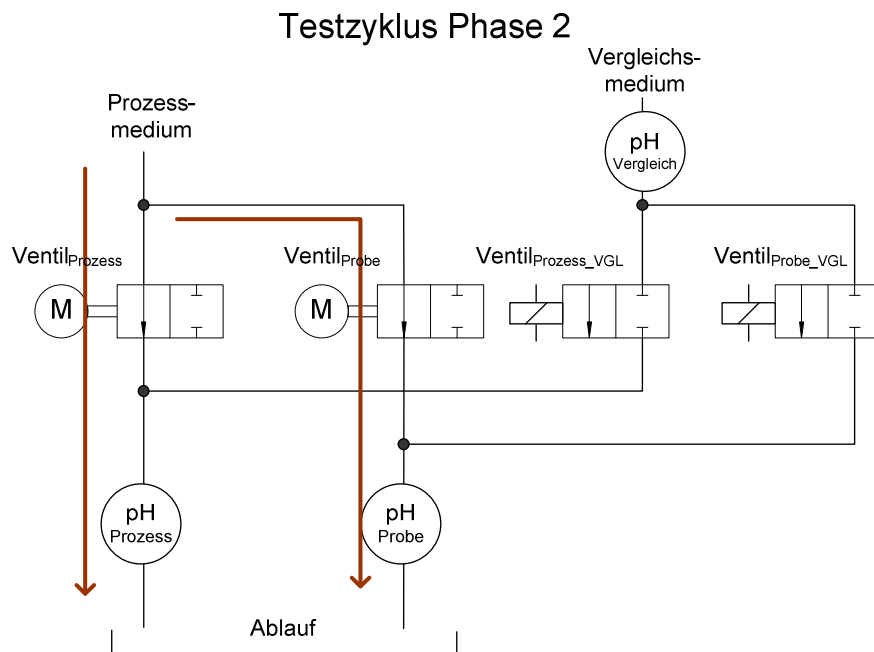


Abbildung 7: Zweite Phase des Testzyklus

Die Zeitdauer dieser Phase wird bei der Installation eingestellt. Erfasst wird in dieser Phase die Messabweichung zwischen Prozess- und Probeentnahmemessung.

Testzyklus Phase 3.1 nur jeden x. Durchlauf (Reaktionstest)

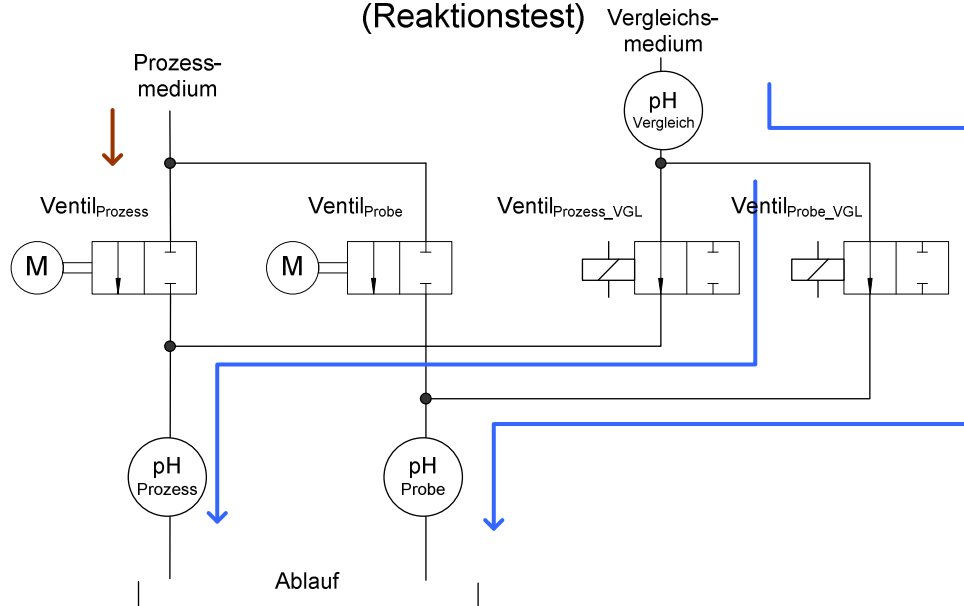


Abbildung 8: Letzte Phase des Testzyklus mit Reaktionstest

Die Dauer dieser Phase ist identisch mit der vorhergehenden. Für die Ermittlung der Reaktion wird der pH-Wert nach 90s erfasst und zusätzlich die Abweichung zwischen Prozess- und der Vergleichsmessung. Nach dem Reaktionstest wechselt das System wieder in den normalen Betriebszustand. Um den Regler durch das Überschwingen des Messwertes nicht zu stören, muss noch eine voreingestellte Zeit abgewartet werden.

Testzyklus Phase 3.2 nur wenn Reaktionstest nicht stattgefunden hat (alternativ zu Phase 3.1)

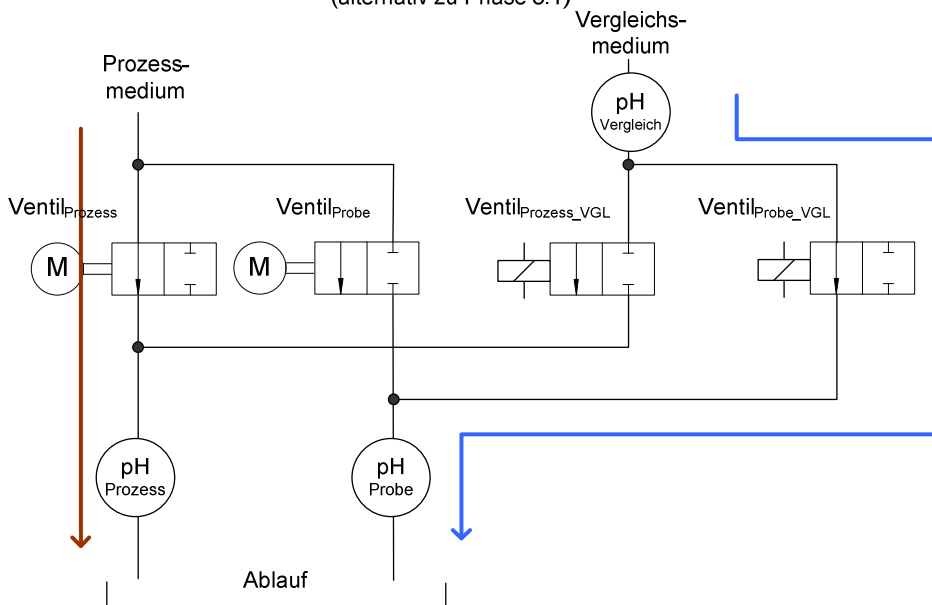


Abbildung 9: Letzte Phase des Testzyklus ohne Reaktionstest

Die letzte Phase eines kurzen Testzyklus ist nur noch ein Spülzyklus, um eine zu schnelle Verschmutzung der Probeentnahme-Elektrode zu vermeiden.

Durchführung der letzten Versuchsreihe (Kampagne 2008)

Die Versuche wurden im Zeitraum vom 23.09.2008 bis 04.01.2009 durchgeführt.

Die Ansteuerung des neuen Ventil-Konzepts funktionierte reibungslos.

Leider musste schon nach ca. zwei Wochen die Probeentnahmeelektrode ersetzt werden, da sie, vermutlich auf Grund ihres Alters oder falscher Lagerung, zu träge reagierte um für die Versuche aussagekräftige Ergebnisse zu liefern.

Bei dieser Versuchsreihe stellte sich generell das Problem, dass die beiden pH-Elektroden nicht so schnell verschmutzten, bzw. keine so großen Messabweichungen aufwiesen, wie in den vorangegangenen Jahren. Die Südzucker AG hat durch Veränderungen der Prozessführung (siehe oben) erreicht, dass weniger Mikroorganismen im Rohsaft überleben, bzw. keinen Bakterienrasen bilden. Diese Mikroorganismen haben nicht nur eine Verschmutzung der Elektroden bewirkt, auch Filter und Rohleitungen wurden zugesetzt. In beiden Fällen wurde mit dieser Methode eine deutliche Verbesserung erreicht.

Die pH-Differenz der Prozesselektrode zum Trinkwasser stieg nur geringfügig an, im Vorjahr hatte die pH-Elektrode bereits nach wenigen Wochen vergleichbare Werte. Die durchschnittliche Abweichung zwischen Labormessung und unserer Probeentnahmemessung schwankte nur im Bereich von $\Delta\text{pH } 0,15$.

Auf Grund der Reaktionszyklen konnte man erkennen, dass sich die Reaktion der Prozesselektrode, auch nach längerer Einsatzdauer, nicht so deutlich verschlechterte wie in den vorherigen Jahren. Der Messwert der Prozesselektrode änderte sich zu Beginn des Vergleichszyklus sehr schnell, jedoch schwang sich der Wert schon nach kurzer Zeit auf einen zu großen Messwert ein. Der Trend zum wahren Wert war kaum noch zu erkennen, vermutlich hätte er den Messwert nach einem längeren Zeitraum aber doch noch erreicht.

Im Gegensatz zur Prozesselektrode verschlechterte sich die Reaktion der Probeentnahmemessung wesentlich schneller, besonders die erste Reaktion nach dem Zuführen des Wassers war träge. Aber der angezeigte pH-Wert der Probeentnahmeelektrode erreichte noch innerhalb der Reaktions-Zyklen den wahren Wert.

Die Reaktion der Elektrode war nach den drei Monaten der Kampagne so schlecht, dass diese erneut ersetzt werden musste. Das liegt vermutlich am häufigen "stressen" der Elektrodenmembran durch den großen Temperaturunterschied zwischen den beiden Medien.

Diese Ergebnisse wurden auch durch manuell durchgeführte Vergleichsmessungen mit Pufferlösung bestätigt.

Bei den beiden vorherigen Versuchsreihen 2006 und 2007 wurde beim Vergleichszyklus der Prozesselektrode mit dem Vergleichsmedium eine unerwartete Steigung des pH-Wert-Verlaufs festgestellt. Siehe auch Abbildung 3 auf Seite 14. Sowohl die Prozesselektrode als auch die Probeentnahmeelektrode wiesen in Jahr 2008 nicht dieses Verhalten auf, d.h. ohne auffälliges Unterschwingen näherten sich die Kurvenverläufe je nach Einsatzdauer mehr oder weniger schnell dem wahren Wert.

Geplantes Vorgehen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Für die Markteinführung wurde mittlerweile ein Prospekt erstellt, dieses steht unseren Kunden als Informationsmaterial zur Verfügung. Weiterhin sind auch Messeauftritte angedacht.

Fazit

Auf Grund der Vergleichsmessung (pH-Vergleichsverfahren) mit einem Referenzmedium ist es definitiv möglich, eine Aussage über die technische Funktionalität des pH-Sensors, entsprechend dem Verschmutzungsgrad, sowie dem Ansprech- und Reaktionsverhalten herbei zu führen.

Somit kann zum einen das Bedienpersonal rechtzeitig auf notwendige Wartungsarbeiten, als auch auf einen anstehenden Elektrodentausch hingewiesen werden. Zum anderen können durch Alarm- oder Steuerfunktionsausgaben, ein zu hoher Verbrauch von Dosiermedien wie Säure und Laugen rechtzeitig gemeldet und weitgehend unterbunden werden.

Für Messaufgaben die nur einen minimalen pH-Messfehler zulassen, muss der gemessene pH-Wert des verschmutzten Sensors, unter Umständen nachkorrigiert werden. Allein durch das pH-Vergleichsverfahren mit einem Referenzmedium ist dies aber nicht möglich. Auf Grund der ermittelten Versuchsergebnisse, ist eine Korrektur des gemessenen pH-Prozesswertes mit Hilfe einer zusätzlichen Probeentnahmemessung (pH-Probeentnahmeverfahren) durchaus realisierbar.

Dieses zusätzliche pH-Probeentnahmeverfahren erfordert möglichst geringe Temperaturunterschiede zwischen Vergleichs- und Prozessmedium, damit die Probeentnahme-Elektrode nicht stärker belastet (gestresst) wird als die Hauptelektrode. Außerdem sollten die Messungen nur in einem engen pH-Messbereich stattfinden.

Um die Verfahrenssicherheit der Probeentnahme zu gewährleisten sind noch weitere Versuche notwendig. Da das Verfahren mit einer zusätzlichen Probeentnahme-Elektrode sehr aufwendig ist, muss vor einer Weiterentwicklung geprüft werden ob Kunden bereit wären dies in Kauf zu nehmen.

Das pH-Vergleichsverfahren an sich ist bereit für die Markteinführung. Hierzu eine Abbildung unseres Vor-Prototyps.



Abbildung 10: Vor-Prototyp des Kompaktschalterschanks

Diese Variante ist als Kompakteinheit mit einem PC im Schaltschrank ausgerüstet worden. Eine andere Variante sieht einen separaten PC in der Leitwarte vor.

Als Haupt-Anwendungsgebiet des reinen "pH-Vergleichsverfahren" sehen wir Anlagen, deren Produktion über die Regelung eines pH-Wertes geführt, oder zumindest überwacht werden soll.

Da beim automatisierten Vergleichslauf eine relativ große Menge des Referenzmediums verbraucht wird, und da Pufferlösungen nicht so ohne weiteres mehrfach verwendet werden können sind Pufferlösungen hierfür zu teuer.

Deshalb sollte das Verfahren bevorzugt bei Kundenanlagen eingesetzt werden, bei denen Trinkwasser als Referenzmedium eingesetzt werden kann. Hierfür ist es erforderlich, dass t der pH-Messwert des Prozessmediums einen ausreichend großen Abstand zum pH-Wert des Trinkwassers hat.

Literaturverzeichnis

Yokogawa: *Kurzlehrgang - pH in Theorie und Praxis*, 1. Auflage 1989

Jumo GmbH ; Dr. Schleicher, Jürgen.: *Informationen zur pH-Messung*
Erscheinungsjahr:2006

Verein deutscher Zuckertechniker: *Zuckertechnische Fachausdrücke*
URL <http://www.zuckertechniker.de/fachsprache.htm>

Anhang

A1 Patentanmeldung

(Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/057323 A1 vom 08. Juli 2004)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

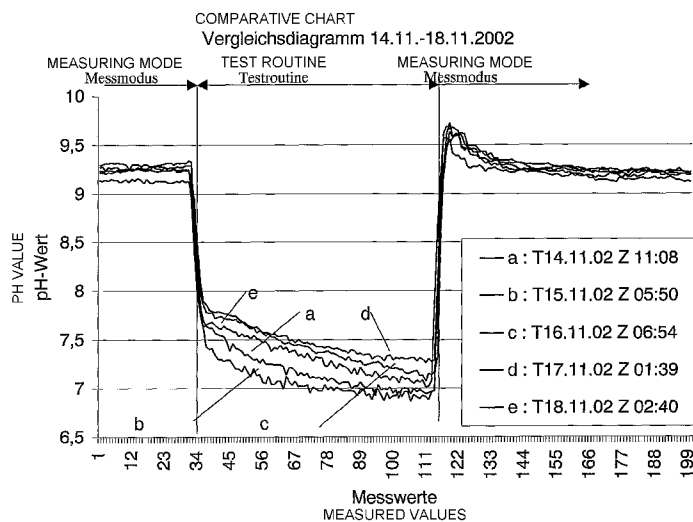
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/057323 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: G01N 27/416 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/004075
- (22) Internationales Anmeldedatum:
10. Dezember 2003 (10.12.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 60 046.5 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE
- (71) Anmelder und
(72) Erfinder: SCHARRER, Gerald [DE/DE]; Rüblandener Strasse 28, 91242 Ottensoos (DE).
- (74) Anwälte: HAFNER, Dieter usw.; Schleiermacherstrasse 25, 90491 Nürnberg (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR TESTING THE REACTIVITY OF A CHEMICAL SENSOR AND DEVICE FOR CARRYING OUT SAID METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ÜBERPRÜFUNG DER REAGIERFÄHIGKEIT EINES CHEMISCHEN SENSORS SOWIE VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS



Reinigung der Leitungen 18.11.2002, 02:30 Uhr
CLEANING OF CONDUITS 18.11.2002, 02:30

(57) Abstract: The invention relates to a method for testing the reactivity of a chemical sensor for gaseous and/or liquid media, especially for determining a pH value, whereby the sensor, when inspected, is impinged upon with a comparative medium in a test routine and a comparative sensor value is detected. The inventive method is characterized by the steps of operating the sensor in a measuring mode and switching from said measuring mode to the test routine, supplying the comparative medium to the sensor and detecting and storing the sensor values regarding the comparative medium, and comparing sensor values regarding the comparative medium detected at subsequent intervals and stored and deducing a statement regarding the condition of the sensor from the change of sensor values regarding the comparative medium which were recorded at different intervals.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/057323 A1



Erklärung gemäß Regel 4.17:

- *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Überprüfung der Reagierfähigkeit eines chemischen Sensors für gasförmige und/oder flüssige Medien, insbesondere zur Ermittlung eines pH-Wertes, wobei der Sensor bei der Überprüfung im Rahmen einer Testroutine mit einem Vergleichsmedium beaufschlagt und ein Vergleichs-Sensorwert erfasst wird, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte: Betrieb des Sensors in einem Messmodus und Umschalten aus dem Messmodus die Testroutine, dabei - Zuführen des Vergleichsmediums zum Sensor sowie Erfassung und Abspeicherung von Sensorwertereihen bezogen auf das Vergleichsmedium u - Vergleich von mit zeitlichem Abstand nacheinander erfassten und abgespeicherten Sensorwertereihen bezogen auf das Vergleichsmedium und Ableitung einer Aussage über den Zustand der Sensors aus der Veränderung von zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgezeichneten Sensorwertereihen bezogen auf das Vergleichsmedium untereinander.

BESCHREIBUNG

VERFAHREN ZUR ÜBERPRÜFUNG DER REAGIERFÄHIGKEIT EINES CHEMISCHEN SENSORS SOWIE VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Überprüfung der Reagierfähigkeit eines elektronischen Sensors für gasförmige und/oder flüssige Medien. Darüber hinaus betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

10

Sensoren für gasförmige und/oder flüssige Medien werden insbesondere in Form von Meßelektroden zu der Ermittlung chemischer oder physikalischer Größen in sehr vielen Einsatzbereichen eingesetzt. Nennenswert im Rahmen der Erfindung sind insbesondere die Abwasserbehandlung, Neutralisation von Medien, Entgiftung (Galvanik), Medienaufbereitung und Medienüberwachung. Es sind unterschiedliche Meßelektroden bekannt, die unterschiedliche Werte von Medien erfassen können, insbesondere ist im Rahmen der Erfindung beispielsweise an Meßelektroden gedacht, wie sie z. B. zur Erfassung eines pH-Wertes einer Flüssigkeit herangezogen werden können. Derartige Meßelektroden sind zwar geeignet, hochgenaue Meßwerte zu liefern, sofern sie mit einer entsprechenden Analysemeßeinheit beschaltet werden, haben aber grundsätzlich den Nachteil, daß sie mit dem zu messenden Medium Wechselwirkungen eingehen, d. h. von dem Medium oder darin befindlichen Bestandteilen versottet oder belegt werden, so daß sie nicht mehr oder nicht mehr ausreichend präzise oder schnell reagieren können.

15

20

Um dieser grundsätzlich bestehenden Unsicherheit von Sensoren, die sich längerfristig in Medien, insbesondere aggressiven Medien, befinden, entgegenzuwirken, ist es bereits bekanntgeworden, im Rahmen von Testroutinen die Sensoren mit einem Vergleichsmedium zu beaufschlagen und einen Vergleichssensorwert zu ermitteln, der eine Aussage über den Zustand des Sensors zuläßt. Dabei wird in der Regel so vorgegangen, daß ein diskreter Wert ermittelt wird und nachfolgend überprüft wird, ob dieser Wert in einem zulässigen Toleranzbereich liegt oder nicht. Ist dies der Fall, wird über eine Steuerungseinheit die gesamte Vorrichtung wieder in den Meßmodus zurückgeschaltet, eine Überprüfung im Rahmen einer Testroutine erfolgt nach einem vorgebbaren Zeitraum erneut.

25

30

Ein entsprechendes Verfahren ist aus der technischen Information TI 194 C/07/DE zu dem Gerät „Liquisys MCPM 223/253“ der Firma Endres und Hauser herleitbar.

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren mit den Merkmalen des Oberbegriffes des Anspruches 1 zu verbessern und insbesondere so auszubilden, daß detailliertere Aussagen über den Sensorzustand und insbesondere Vorhersagen über eine mögliche zukünftige Nutzungsdauer, -genauigkeit oder Qualität des Sensors ermöglicht werden. Gegebenenfalls soll es auch möglich sein, automatisch Maßnahmen zur Rekonditionierung des Sensors einzuleiten und/oder dem Betreuer der mit dem Sensor versehenen Anlage anzuzeigen, daß ein Austausch des Sensors kurzfristig erfolgen muß.
- 10 Diese Aufgabe wird nach der Lehre des Anspruches 1 dadurch gelöst, daß in an sich bekannter Weise der Sensor von einem Meßmodus in eine Testroutine umgeschaltet wird, wobei dem Sensor ein Vergleichsmedium zugeführt wird. Sodann werden Sensorwertereihen erfaßt und abgespeichert, die der Sensor im Vergleichsmedium mißt. Abgespeicherte Sensorreihen werden sodann daraufhin untersucht, wie sie sich zeitlich entwickeln.
- 15 Insbesondere wird die Testroutine zunächst mit gleichen zeitlichen Abständen durchgeführt, beispielsweise täglich, dabei werden z. B. 50 oder 100 Meßwerte erfaßt, die dann eine Tages-Sensorwertereihe ergeben. Die Tages-Sensorwertereihen beispielsweise aufeinanderfolgender Tage werden sodann miteinander verglichen und aus der Abweichung der Tages-Wertereihen eine Aussage abgeleitet, in welchem Zustand sich der Sensor befindet. All dies erfolgt nicht bezogen auf das Meßmedium, sondern auf das Vergleichsmedium. Dabei geht die Erfindung von der Erkenntnis aus, daß ein Sensor, der mit Rückständen des Meßmediums bereits relativ stark versottet oder belegt ist und deswegen auf das Meßmedium nicht oder nur sehr schlecht reagieren kann, auf ein Vergleichsmedium noch gut reagiert und bezogen auf das Vergleichsmedium noch relativ deutliche Abweichungen hinsichtlich irgendwelcher
- 25 Veränderungen der Sensoroberfläche zeigt. Diese Erkenntnis wird ausgenutzt, innerhalb der Testroutine wird der Sensor im Vergleichsmedium gefahren und die dabei aufgezeichneten Meßreihen miteinander verglichen, um einen Trend herauszufinden, ob und gegebenenfalls wie lange der Sensor noch brauchbar ist, um den geforderten Qualitäts- und Genauigkeitsansprüchen zu genügen. Dazu werden vorabgespeicherte „Erfahrungswerte“
- 30 hinsichtlich des Sensorverhaltens und der entsprechend erfaßten Sensorwertereihen ausgenutzt. In positiver Weise ergibt dieses Testverfahren eine Bewertung der Meßelektroden, fällt die Bewertung positiv aus, kann die Meßelektrode weiter verwendet werden, teure Pufferlösungen, die in einem Analyse-Kalibrierverfahren verwendet werden müssen, sind für das Verfahren nicht notwendig bzw. können sparsam eingesetzt werden. Nur

dann, wenn das Analyse-Vergleichsverfahren oder Testverfahren ergibt, daß die Sonde nicht mehr die richtigen Werte anzeigt, muß das aufwendigere Analyse-Vergleichsverfahren in die Wege geleitet werden und die teureren Pufferlösungen eingesetzt werden, mit denen die Sonde beaufschlagt wird und ein übliches Kalibrierverfahren durchgeführt wird. Tests in
5 Feldversuchen haben gezeigt, daß z. B. bei einem Medium, dessen pH-Wert in engen Toleranzen produktionsbedingt bei pH 10,3 gehalten werden soll, den Wert 10,3 pH relativ genau wieder anfährt, obwohl die Sonde bereits durch das Meßmedium verfälscht ist, den Wert eines Vergleichsmediums von beispielsweise 8 pH in zeitlichen Abständen aber zunehmend verläßt. Es ist also möglich, durch Vergleich von zu unterschiedlichen Zeiten
10 aufgezeichneten Sensorwertereihen in einem Testverfahren mit einem Vergleichsmedium ermittelte Werte Rückschlüsse auf Elektrodenverschmutzung, Reaktion und dergleichen zu treffen. Insbesondere können hinsichtlich der Elektroden folgende Aussagen getroffen werden:

- 15 1. über das zeitliche Elektrodenansprechverhalten,
2. die absolute Genauigkeit hinsichtlich des zu ermittelnden pH-Wertes,
3. hinsichtlich einer Reaktionszeit zum erneuten Erreichen des tatsächlichen Meßwertes
20 bezogen auf das Meßmedium nach Abschluß einer Vergleichsmessung,
4. hinsichtlich des Reaktionsverhaltens bei Verwendung eines eventuellen Spülmediums,
5. hinsichtlich des Verschmutzungsgrades der Elektroden,
- 25 6. hinsichtlich einer zukünftigen Elektrodenalterung,
7. vorausschauende Bestimmung des Zeitpunktes eines automatischen Elektrodenwechsels.

30 In Weiterbildung der Erfindung ist es ferner möglich, zusätzliche Aussagen über den Zustand des Sensors aus dem zeitlichen Verlauf einzelner Sensorwertereihen bezogen auf das Vergleichsmedium zu treffen. Wenn in diesem Zusammenhang von dem zeitlichen Verlauf einzelner Sensorwertereihen gesprochen wird, so betrifft dies jeweils einzelne Sensorwertereihen, die beispielsweise an einem Tag innerhalb weniger Minuten
35 aufgezeichnet werden.

Es kann vorteilhaft sein, vor Zuführung des Vergleichsmediums ein Spülmedium zuzuführen, um den Sensor von Restbeständen des Meßmediums freizuspülen. Es ist aber auch möglich, als Vergleichsmedium beispielsweise Wasser heranzuziehen, das auch gleichzeitig Spülmedium sein kann.

5

In vorteilhafter Weiterbildung des Verfahrens wird ein erster Sensorwert bezogen auf das Vergleichsmedium mit einem bereits vorermittelten und abgespeicherten Sollwert von Sensorwerten verglichen. Abhängig vom Vergleich werden Kalibrierungsmaßnahmen oder Sensorreinigungsmaßnahmen durch Zuführung eines Reinigungskonzentrates in die Wege geleitet, sofern der Sensorwertebereich außerhalb eines Sollwertebereiches liegt.

10

Erweisen sich die Veränderungen von zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgezeichneten Sensorwertereihen als gravierend, mit anderen Worten, lassen sich diese auf eine sich abzeichnende oder bereits vorhandene Belegung der Sensoroberfläche interpretieren, dann können in Weiterbildung der Erfindung automatisch zusätzliche Spülmittelzyklen initiiert werden. Ebenso ist es möglich, abhängig vom Grad der Veränderung auch die Spülzeit zu verlängern oder zu verkürzen, falls dies aus der Stärke der Veränderungen herleitbar ist.

15

Läßt der Grad der Veränderungen von zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgezeichneten Sensorwertereihen den Schluß zu, dass der Sensor dekalibriert ist, dann wird automatisch im Rahmen der Erfindung eine Kalibrierung des Sensors eingeleitet, wozu dem Sensor Pufferlösungen zugeführt werden und anhand des Sensorwertes bezogen auf die Pufferlösung(en) eine Nachkalibrierung erfolgt.

20

25

Anschließend wird der Sensor wieder mit dem Vergleichsmedium beaufschlagt und dabei überprüft, ob der Sensorwert im Bereich einer zulässigen Hysterese liegt.

Die Sensorwerte werden im Rahmen des Verfahrens laufend, d. h. in zyklischen Abständen mit vorab gespeicherten Sensorwertereihen in einer Steuereinheit verglichen und bewertet, dadurch wird durchgängig sichergestellt, daß der Sensor ausreichend präzise arbeitet und eine Fehlfunktion der mit dem Sensor ausgestatteten Anlage ausgeschlossen ist. Durch Verwendung von „Fuzzy-Logic“-Verfahren kann das Verfahren selbstlernend ausgebildet werden, d. h. z. B. Zykluszeiten angepaßt, verkürzt oder eine Verlängerung des Testroutinezeitintervalls automatisch eingeleitet werden.

30

35

In Weiterbildung der Erfindung ist es ferner möglich, auch aus dem Vergleich von zu unterschiedlichen Zeitpunkten nacheinander aufgezeichneten Sensorwertereihen das zeitliche Sensoransprechverhalten zu bewerten, d. h. Aussagen darüber zu treffen, wie flink der Sensor auf gewisse Veränderungen reagiert. Darüber hinaus kann der Verschmutzungsgrad des Sensors bestimmt werden und Aussagen über alterungsbedingte Abweichungen der Sensorwerte gemacht werden.

Das Resultat der Wertereihen untereinander läßt auch eine Entscheidung zu, daß ein Elektrodenwechsel erforderlich ist, dieser Elektrodenwechsel kann automatisch angezeigt oder durchgeführt werden. Ebenso ist es möglich, automatisch eine erforderliche Neukalibrierung des Sensors anzuzeigen, die dann sofort oder zu einem späteren Zeitpunkt durch den Benutzer der Anlage in die Wege geleitet werden kann. Es liegt auch im Rahmen der Erfindung, eine Verkürzung der zeitlichen Intervalle zwischen den Vergleichsmessungen automatisch vorzunehmen oder anzuzeigen. Gleiches gilt für eine Erhöhung der Spülzyklen oder Sensorreinigungszyklen. Letztendlich ist es auch möglich, anzuzeigen, ob der Sensor insgesamt noch kalibrierfähig ist oder nicht. Die Entscheidung, daß der Sensor nicht mehr kalibrierfähig ist, wird dann logischerweise zu einer Anzeige führen, daß der Sensor auszutauschen ist.

Die Erfindung ist anhand von Ausführungsbeispielen in den Zeichnungsfiguren näher erläutert. Diese zeigen:

Fig. 1 ein Vergleichsdiagramm betreffend pH-Werte unterschiedlicher Flüssigkeiten, wobei die unterschiedlichen Wertereihen an unterschiedlichen aufeinander abfolgenden Tagen aufgezeichnet sind,

Fig. 2 ein schematisches Ablaufdiagramm des Verfahrens,

Fig. 3 eine schematische Darstellung der Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Zunächst wird auf Zeichnungsfigur 1 Bezug genommen. Der sich über 8 Tage erstreckende Vergleichsdiagramm-Testlauf wurde an zwei unterschiedlichen Flüssigkeiten durchgeführt, nämlich einer ersten Flüssigkeit, deren pH-Wert 9,25 beträgt und einer zweiten Flüssigkeit, deren pH-Wert bei 7 liegt. Die ersten 30 Meßwerte (aufgetragen auf der x-Achse des Diagramms) beziehen sich auf das Meßmedium, d. h. die Meßelektrode wird durch eine

Flüssigkeit mit pH 9,25 beaufschlagt. Ab Meßwert 30 wird auf ein Vergleichsmedium umgeschaltet, bei Meßwert 115 wird wieder auf das Meßmedium zurückgeschaltet. Dies bedeutet, daß sich die Meßwerte 31 – 114 auf eine Testroutine beziehen. Selbstverständlich ist es auch möglich, die Testroutine länger zu gestalten oder zu verkürzen oder eine andere
5 Anzahl von Meßwerten im Routineintervall zu wählen.

Im Rahmen der Erfindung werden nun zeitlich beabstandete Meßwertereihen aufgenommen, die sich als Kurven in dem Vergleichsdiagramm darstellen. Die Kurven sind mit a – h gekennzeichnet. Zunächst ist signifikant, daß im Meßwertebereich bezogen auf das zu
10 vermessende Medium aufgrund einer bereits fortgeschrittenen Belegung der Sensoroberflächen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Meßreihen festgestellt werden können. Die Unterschiede liegen teilweise sogar im Rauschen der Meßelektronik.

Hinsichtlich des Bereiches, der sich auf die Testroutine bezieht, sind die Änderungen
15 zwischen den an nacheinander abfolgenden Tagen aufgezeichneten Meßwertereihen aber signifikant. Die Meßwertereihe a ist die niedrigste, gefolgt von den Meßwertereihen b – g. Die Änderung um einen Wert von etwa +0,5 pH zeigt die zunehmende Belegung und damit auch eine zunehmende Ungenauigkeit der Sonde an, wobei das Vergleichsmedium so gewählt ist, daß es zu keiner Belegung der Sonde führt. Die Unterschiede zwischen den Wertereihen,
20 die im Werteintervall der Testroutine festgestellt werden, beziehen sich demnach auf eine Belegung der Sensoroberflächen durch das eigentlich zu messende Medium. Es ist ein signifikanter Anstieg der Werte betreffend die Wertereihen a – g festzustellen, aus den Veränderungen kann der Verschmutzungsgrad der Sonde abgeleitet werden. Vor Vornahme der Testroutine am 18.11.2002, die die Wertereihe h ergeben hat, wurde der Sensor einem
25 Spülmodus unterzogen, was zu einer Absenkung der Werte um etwa pH 0,2 – pH 0,3 führt, was als Beweiszeichen dafür gewertet wird, daß die Sensoroberflächen durch Spülung noch regenerierbar sind. Würde – wie nicht – eine Absenkung der Wertereihen im Bereich der Testroutine durch einen zusätzlichen Spülmodus nicht mehr möglich sein, dann wird der Schluß daraus gezogen, daß die Sensoroberflächen nicht mehr durch Beaufschlagung mit
30 Spül- oder Reinigungsflüssigkeit regenerierbar sind, ein Austausch des Sensors ist dann die Folge.

Weitere Schlüsse können anhand von Erfahrungswerten aus dem zeitlichen Verlauf einzelner Wertereihen gezogen werden, nämlich ob die Wertereihe vom Beginn der Testroutine bis zum

Schluß der Testroutine sehr schnell auf den zu erreichenden Endwert abfällt oder ob dies langsamer, d. h. träger geschieht. Schließlich können auch die Übergangsbereiche Testroutine/Meßmodus aussagekräftig sein über den Zustand des Sensors, d. h. seine Reagierfähigkeit.

5

In Zeichnungsfigur 2 ist ein Ablaufdiagramm dargestellt, das im Wesentlichen für sich selbst spricht. Im Wesentlichen wird eine pH-Wert-Meßeinrichtung von einem Meßmodus in eine Testroutine umgeschaltet, im Rahmen der Testroutine wird zunächst eine Spülung der Sensoroberflächen vorgenommen, dann wird ein Vergleichsmedium dem Sensor zugeführt und der pH-Wert im Rahmen der Testroutine gemessen. Die aufgezeichneten Meßwertereihen, die zu den Wertereihen a – h führen, können untereinander verglichen werden oder auch mit vorab gespeicherten weiteren Werten verglichen werden, durch den Vergleich wird entschieden, ob der Testroutinen-pH-Endwert im Bereich einer Hysterese liegt oder nicht. Ist dies der Fall, wird die Einrichtung wieder in den Meßmodus zurückgefahren, wobei noch ein Spülvorgang dazwischengeschaltet werden kann. Ist dies nicht der Fall, können unterschiedliche Entscheidungen für das Verfahren getroffen werden, nämlich einerseits eine Verlängerung der Spülzeit initiiert werden oder eine automatische Kalibrierung, auch eine automatische Reinigung mit einer Reinigungsflüssigkeit ist möglich oder ein Elektrodenwechsel, der dann angezeigt wird.

20

Die in Fig. 3 dargestellte Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens besteht im Wesentlichen aus einem ersten Behälter 1, in dem sich das zu vermessende Medium befindet, einem zweiten Behälter 2 zur Aufnahme eines Spülmediums, einem dritten Behälter 3 zur Aufnahme eines Vergleichsmediums, einem Abflußbehälter 4 und einem Reinigungskonzentratbehälter 5. Eine erste Leitung 6 ist an einen Abfluß 8 des ersten Behälters 1 angeschlossen, Leitungen 7a und 7b münden in einen Zufluß 9 des ersten Behälters 1. Über eine dritte Leitung 10 und dazwischengeschaltete Ventile 11 – 13 sind die Behälter 5, 2 und 3 an die Leitungen 6 und 7 anschließbar.

30

Der Sensor 14 befindet sich in einer Durchlaufarmatur 15, deren Eingang an die Leitung 10 angeschlossen ist, wobei durch ein Ventil 16, das als Umschaltventil ausgebildet ist, der Durchlaufarmatur 15 entweder Flüssigkeit aus dem ersten Behälter zugeführt werden kann, wozu eine Pumpe 17 vorgesehen ist oder Flüssigkeiten aus den Behältern 2, 3 oder 5. Wird die Anlage im Meßmodus gefahren, wird über die Pumpe 17, die Leitung 6 und das

Umschaltventil 16 zu vermessende Flüssigkeit über die Leitung 18 der Durchlaufarmatur 15 zugeführt. Mit Einleitung der Testroutine wird das Ventil 16 geschlossen, das Ventil 12 geöffnet, so daß zunächst Spülmedium über die Leitung 10 zum Sensor 14 gelangt. Dabei ist ein Ventil 19 so geschaltet, daß die Flüssigkeiten der Testroutine in den Abflußbehälter 4
5 gelangen. Nach dem Spülzyklus wird das Ventil 12 geschlossen und das Ventil 13 geöffnet, so daß der Sensor 14 mit Vergleichsmedium aus dem Behälter 3 beaufschlagt wird. Dann werden durch die Steuerungseinheit 20 die Sensorwerte aufgezeichnet. Nach Abschluß der Testroutine wird das Ventil 13 wieder geschlossen und das Ventil 12 kurzzeitig zur Zwischenspülung geöffnet und dann nach Abschluß dieses Zwischenspülvorganges das Ventil
10 16 wieder in die gezeigte Stellung gebracht, in der zu vermessendes Medium über die Leitung 18 über den Sensor geführt wird. Das Ventil 19 befindet sich dann wieder in einer Schaltstellung, so daß über die Leitung 7b zu vermessende Flüssigkeit vom Sensor in den Behälter 1 zurückgepumpt wird.

15 Die Steuerungseinheit 20 umfaßt eine Timer-Vorrichtung, um die jeweiligen Spülzyklen, Meßzyklen, Vergleichszyklen oder Reinigungszyklen der Länge nach zu definieren und entsprechend zu initiieren. Außerdem ist eine Speichereinheit und eine Vergleichereinheit vorgesehen, beides kann durch einen üblichen Prozessor geleistet werden. Ein Mehrfach-
20 Display 21 ist entsprechend umschaltbar, um den Benutzer interessierende Werte in einem Meßmodus oder in einem Testroutine-Modus anzuzeigen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Überprüfung der Reagierfähigkeit eines elektronischen Sensors für gasförmige und/oder flüssige Medien, insbesondere einer Meßelektrode zur Ermittlung chemischer oder physikalischer Größen, insbesondere eines ph-Wertes, wobei der Sensor bei der Überprüfung im Rahmen einer Testroutine mit einem Vergleichsmedium beaufschlagt und ein Vergleichs-Sensorwert erfaßt wird,

gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- Betrieb des Sensors in einem Meßmodus und Umschalten aus dem Meßmodus in die Testroutine, dabei
- Zuführen des Vergleichsmediums zum Sensor sowie Erfassung und Abspeicherung von Sensorwertereihen bezogen auf das Vergleichsmedium und
- Vergleich von mit zeitlichem Abstand nacheinander erfaßten und abgespeicherten Sensorwertereihen bezogen auf das Vergleichsmedium und Ableitung einer Aussage über den Zustand des Sensors aus der Veränderung von zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgezeichneten Sensorwertereihen bezogen auf das Vergleichsmedium untereinander.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

gekennzeichnet durch

Ableitung einer zusätzlichen Aussage über den Zustand des Sensors aus dem zeitlichen Verlauf einzelner Sensorwertereihen bezogen auf das Vergleichsmedium.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

gekennzeichnet durch

Zuführung eines Spülmediums zum Sensor vor Zuführung des Vergleichsmediums.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

gekennzeichnet durch

Vergleich eines ersten Sensorwertes bezogen auf das Vergleichsmedium mit einem vorermittelten, abgespeicherten Sollwertebereich bezogen auf das Vergleichsmedium und automatische Einleitung weiterer Kalibrierungsmaßnahmen oder Sensor-Reinigungsmaßnahmen durch Zuführung eines Reinigungskonzentrates falls der
5 Sensorwertebereich außerhalb des Sollwertebereiches liegt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

10 **dadurch gekennzeichnet, daß**

abhängig vom Grad der Veränderung von zu unterschiedlichen Zeitpunkten nacheinander aufgezeichneten Sensorwertereihen automatisch zusätzliche Spülmittelzyklen initiiert werden.

15

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, daß

20

abhängig vom Grad der Veränderung von zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgezeichneten Sensorwertereihen eine automatische Verlängerung oder Verkürzung der Spülzeit initiiert wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

25

dadurch gekennzeichnet, daß

abhängig vom Grad der Veränderung von zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgezeichneten Sensorwertereihen eine automatische Kalibrierung des Sensors eingeleitet wird, wozu dem Sensor eine Pufferlösung zugeführt wird und anhand des
30 bekannten Sensorwertes bezogen auf die Pufferlösung eine Nachkalibrierung erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7,

35

gekennzeichnet durch

anschließende Beaufschlagung des Sensors mit dem Vergleichsmedium und Überprüfung, ob der Sensorwert im Bereich einer zulässigen Hysterese liegt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, daß

5 als Vergleichsmedium ein Spülmedium, insbesondere Wasser verwendet wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, daß

10

die Sensorwerte von zu unterschiedlichen Zeitpunkten nacheinander aufgezeichneten Sensorwertereihen laufend mit vorab gespeicherten Sensorwertereihen in einer Steuereinheit verglichen und bewertet werden.

15 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, daß

20

aus dem Vergleich von zu unterschiedlichen Zeitpunkten nacheinander aufgezeichneten Sensorwertereihen das zeitliche Sensoransprechverhalten bewertet wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, daß

25

der Verschmutzungsgrad des Sensors bestimmt wird.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

30

dadurch gekennzeichnet, daß

alterungsbedingte Abweichungen der Sensorwerte bestimmt werden.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

35

dadurch gekennzeichnet, daß

ein notwendiger Sensorwechsel angezeigt und/oder automatisch durchgeführt wird.

40

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, daß

automatisch eine erforderliche Neukalibrierung des Sensors angezeigt wird.

5

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, daß

10 eine Verkürzung der zeitlichen Intervalle zwischen Vergleichsmessungen bezogen auf das Vergleichsmedium automatisch vorgenommen und/oder angezeigt wird.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

15

dadurch gekennzeichnet, daß

automatisch unter Einschaltung eines Fuzzy-Logic-Verfahrens eine erforderliche Erhöhung der Spülzyklen und/oder Sensorreinigungszyklen eingeleitet und/oder angezeigt wird.

20

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, daß

25 automatisch angezeigt wird, ob der Sensor noch kalibrierfähig ist oder nicht.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, daß

30

automatisch angezeigt wird, daß die Sensorwerte eine unzulässig hohe Schwankungsbreite aufweisen.

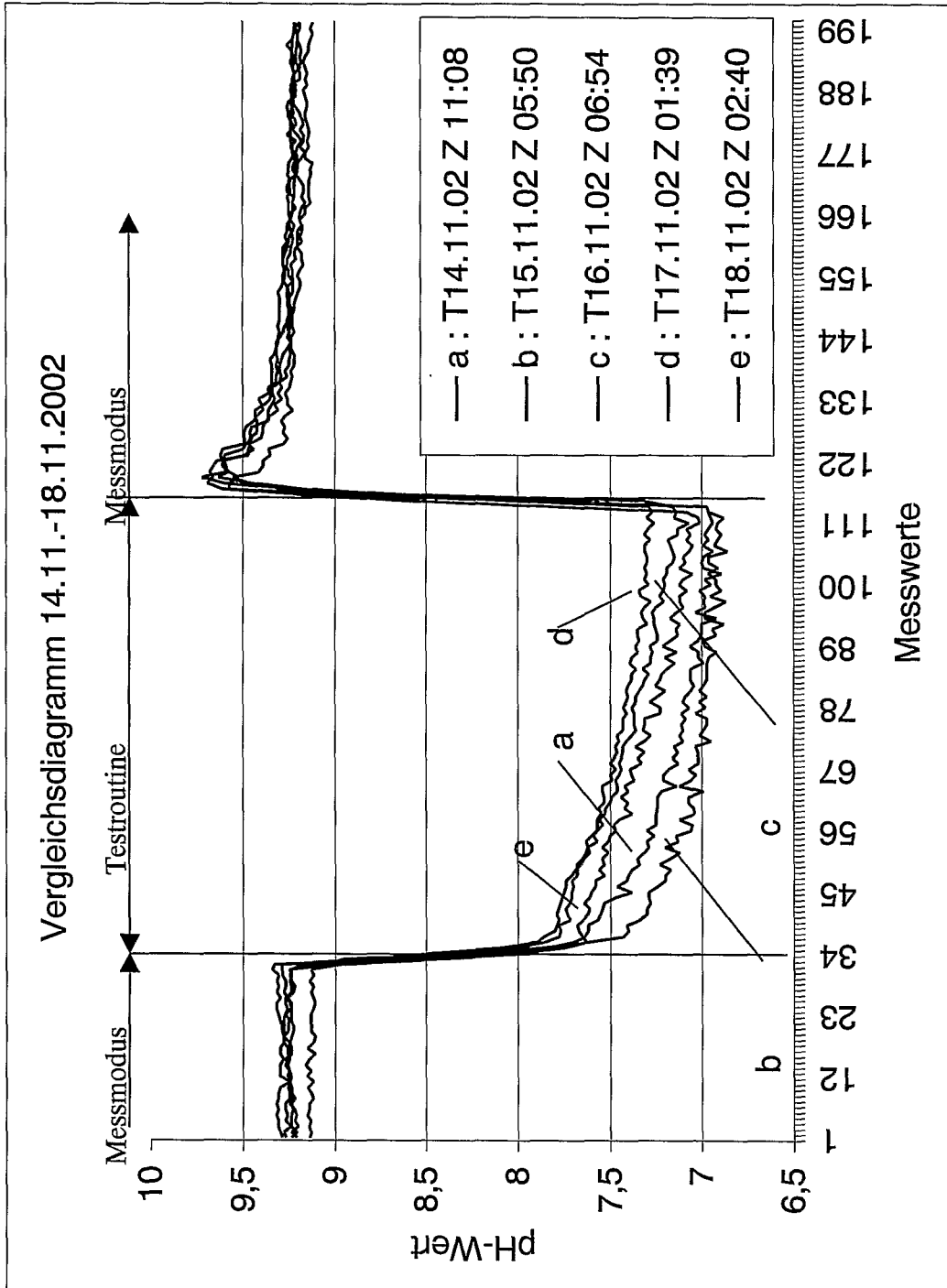
35

20. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Überprüfung der Reagierfähigkeit eines elektronischen Sensors für gasförmige und/oder flüssige Medien, nach einem der Ansprüche 1 – 19 mit

- einem ersten Behälter (1) zur Aufnahme des durch den Sensor (14) zu überprüfenden Mediums, einem zweiten Behälter (2) zur Aufnahme eines

Spülmediums, einem dritten Behälter (3) zur Aufnahme eines Vergleichsmediums, einem Abflußbehälter (4) sowie

- 5 - einer ersten Leitung (6), die an einem Abfluß (8) des ersten Behälters (1) angeschlossen ist, einer zweiten Leitung (7), die an einem Zufluß (9) des Behälters (1) angeschlossen ist,
- 10 - einer Mehrzahl von Ventilen (11, 12, 13, 16, 19), sowie
- 15 - einer Durchlaufarmatur (15), in der der Sensor (14) angeordnet ist und die einen Zulauf aufweist, an den über das Ventil (16) entweder der Ausgang des ersten Behälters (1) anschließbar ist, um das zu überprüfende Medium mit dem Sensor (14) in Kontakt zu bringen oder über die weiteren Ventile (11 – 13) den Sensor (14) mit Spülmedium oder Vergleichsmedium zu beaufschlagen, wobei ein
20 Ausgang der Durchlaufarmatur (15) über ein Ventil (19) mit dem Eingang des ersten Behälters (1) verbindbar ist sowie
- 25 - einer Analysemeß- und Steuerungseinheit (20) mit einer ersten Gruppe von Ausgängen zur Ansteuerung der Ventile (11 - 13, 16, 19), einer Gruppe von Eingängen zum Anschluß der Sensorausgänge, einer Speichereinrichtung zum Abspeichern von Sensorwertereihen, einer Timer-Einrichtung zur automatischen Wiederholung der Erfassung von Sensorwertereihen, wobei über die erste Ausgangsgruppe das den zweiten Behälter (2) mit dem Spülmedium verbindende Ventil (12) in Öffnungsstellung beaufschlagbar ist, um Spülmedium zum Sensor
30 (14) zu fördern sowie
- einem elektronischen Vergleicher, dem vorabgespeicherte Sensorwertereihen und aktuelle ermittelte Sensorwertereihen bezogen auf das Vergleichsmedium zuführbar sind sowie einer Auswerteeinheit, die abhängig vom Vergleichsergebnis automatisch eine Zuführung von Spülmedium oder Vergleichsmedium zum Sensor (14) unter automatischer Öffnung und Schließung der zugehörigen Ventile (11-13, 16, 19) besorgt.



Reinigung der Leitungen 18.11.2002, 02:30 Uhr

Figur 1

Programmablauf Intelligente Analysemess- und Steuerungseinheit

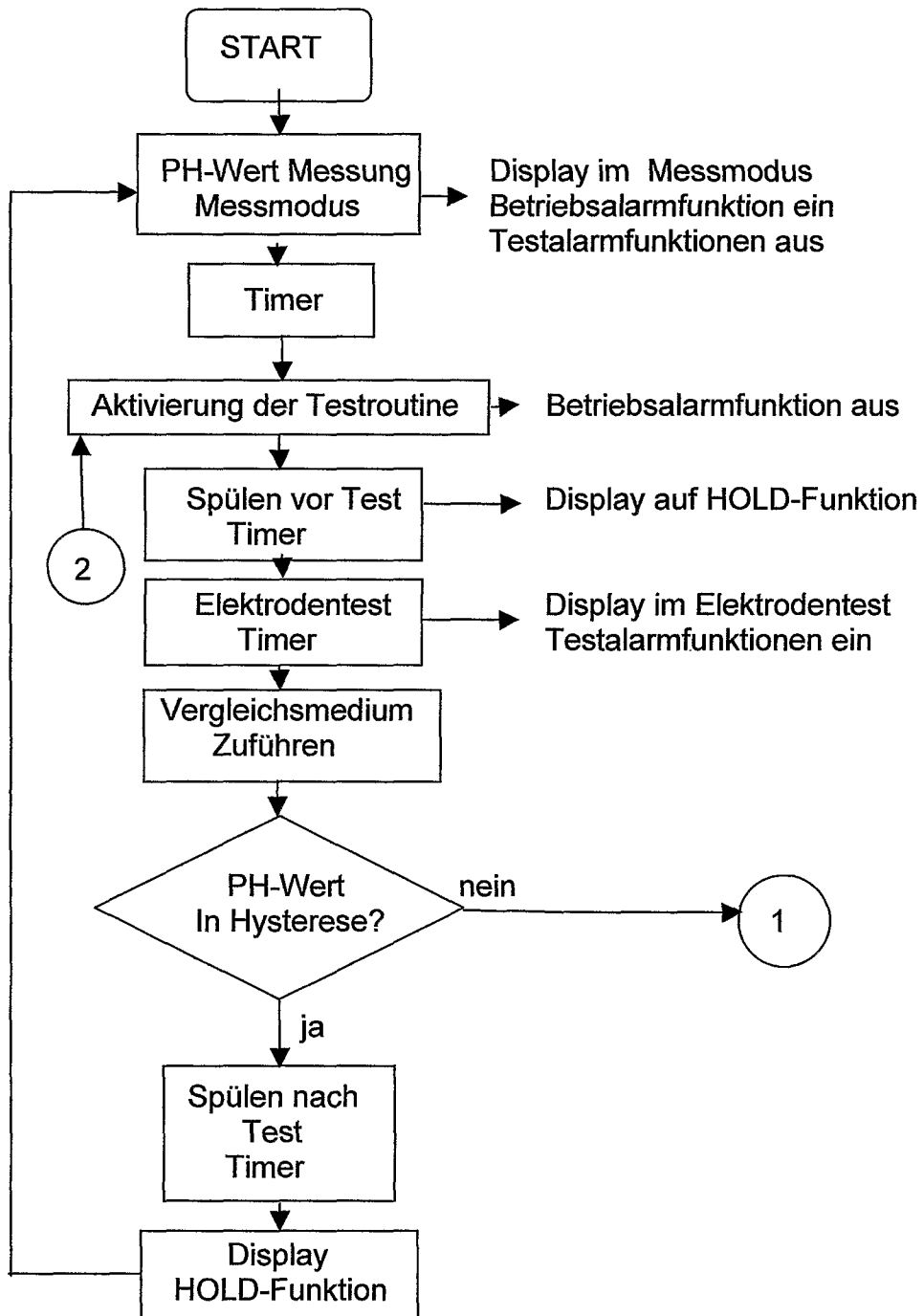


Fig. 2 (Seite 1 von 3)

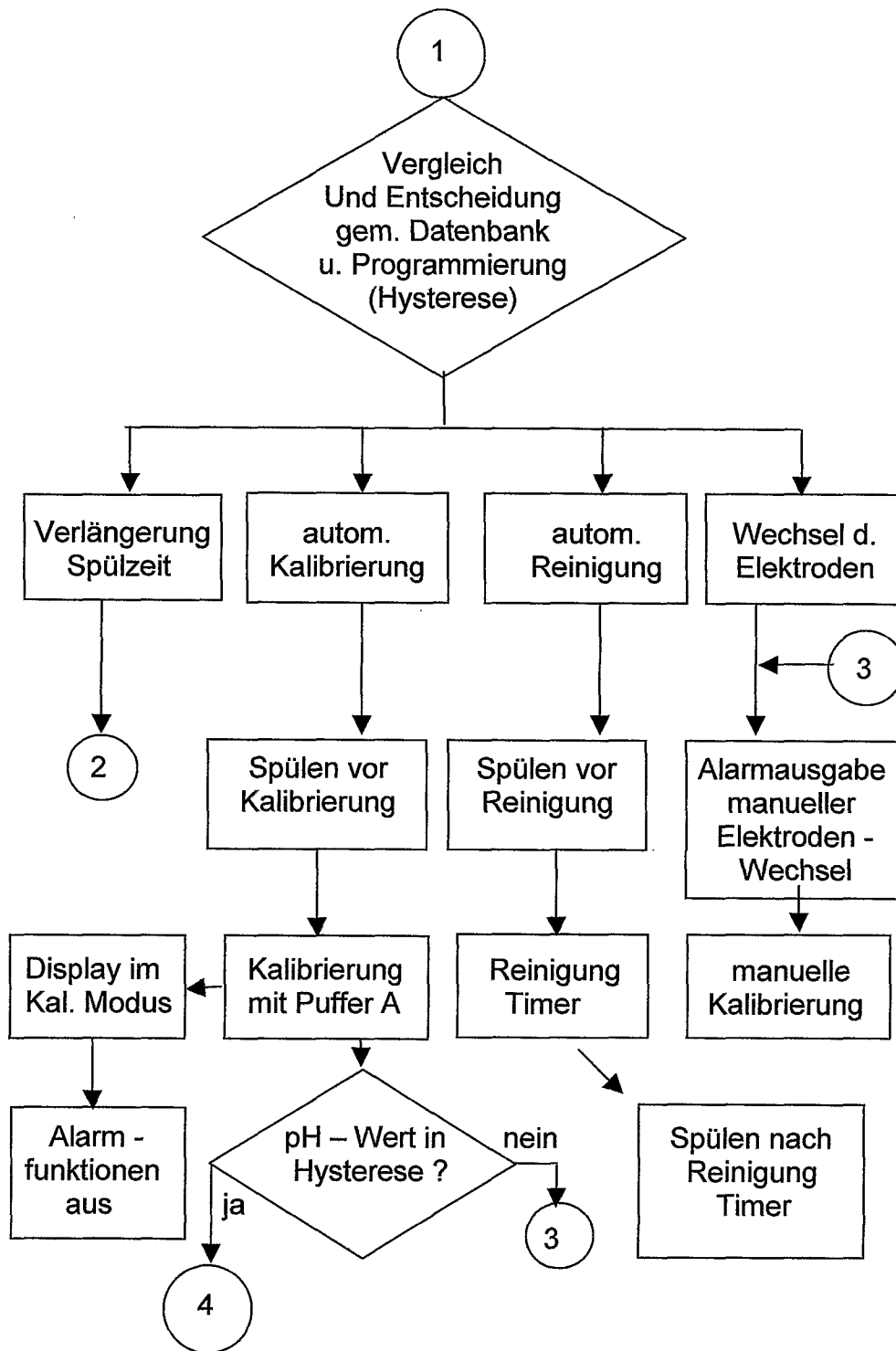


Fig. 2 (Seite 2 von 3)

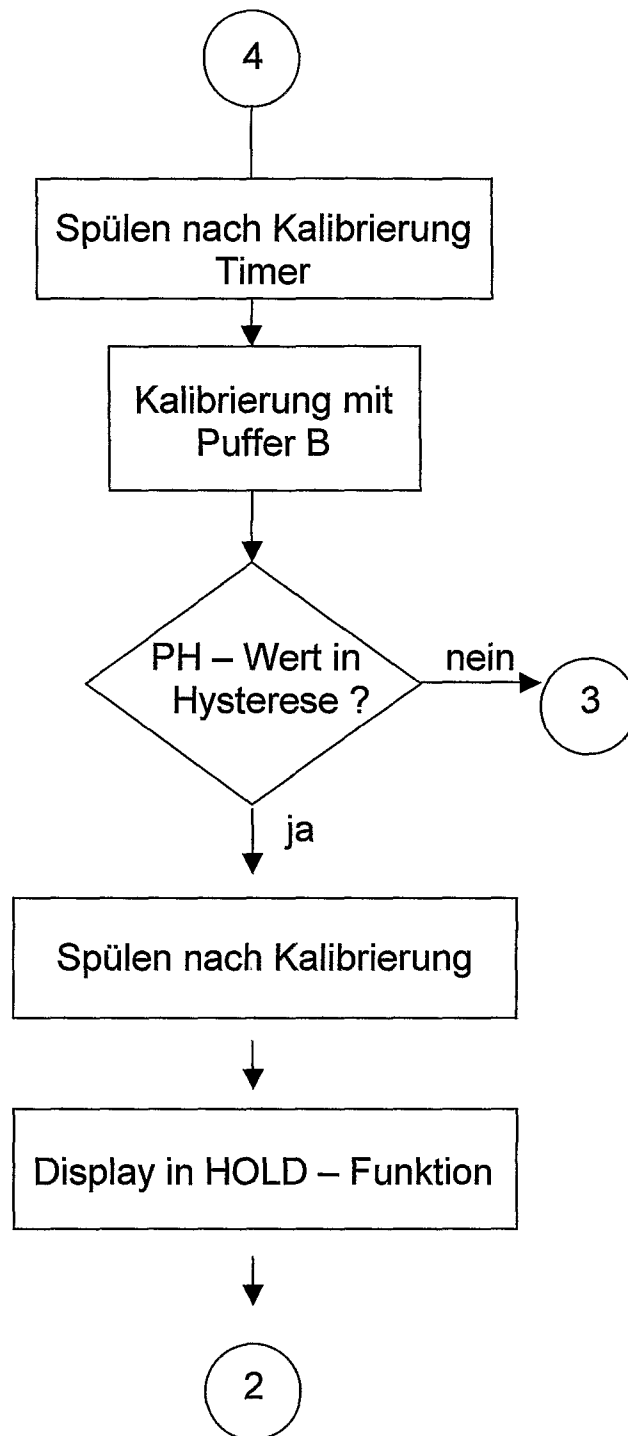
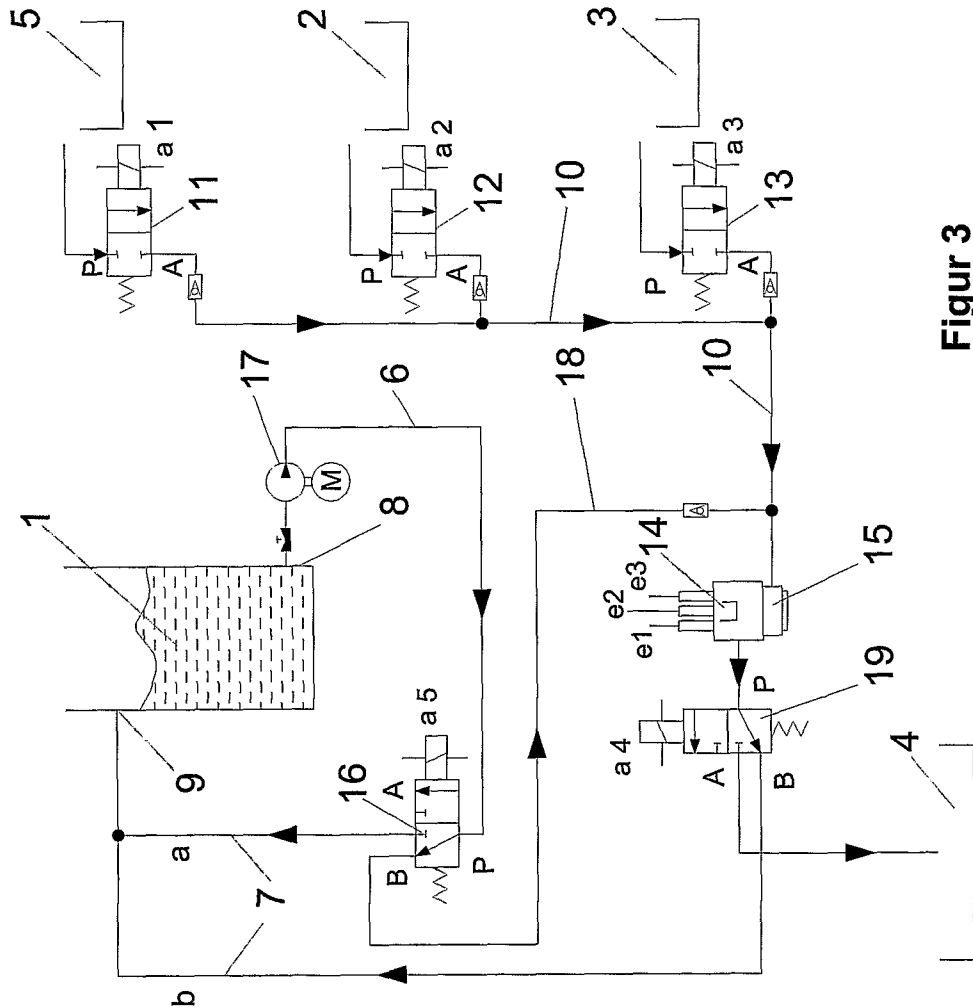
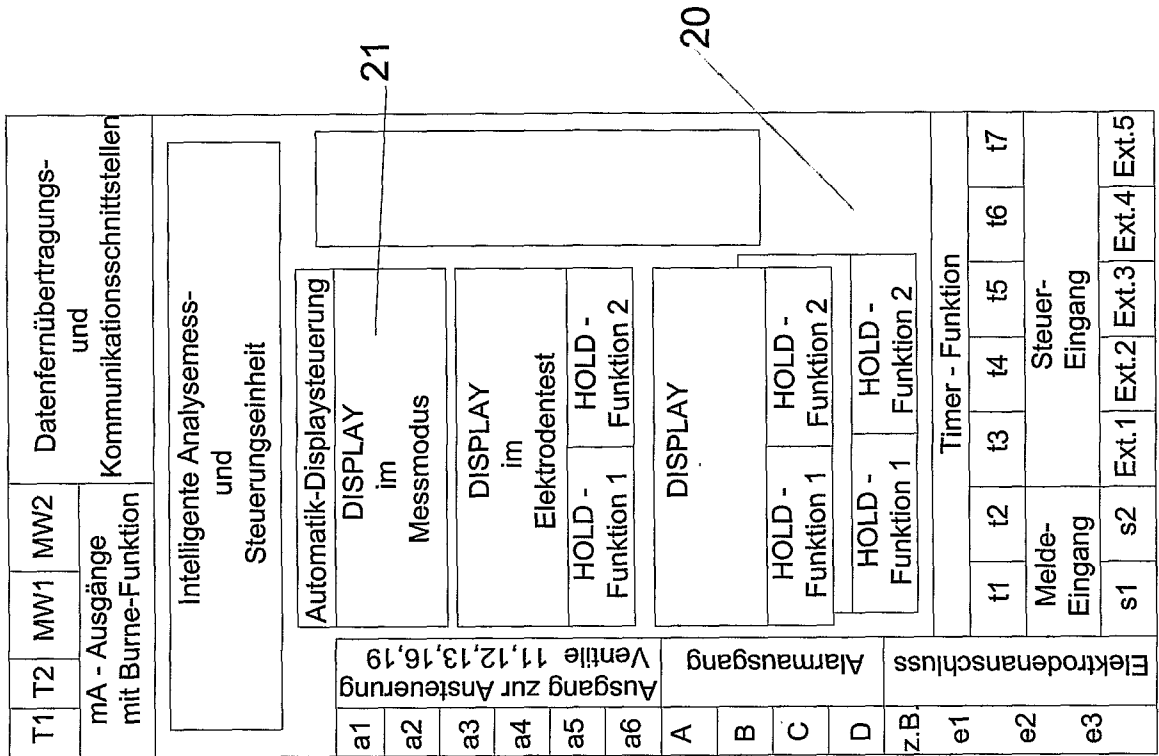


Fig. 2 (Seite 3 von 3)

Darstellung der Vorrichtung des Verfahrens



Figur 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 03/04075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G01N27/416				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 G01N				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data, PAJ				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	US 4 713 618 A (PENSENSTADLER DAVID F ET AL) 15 December 1987 (1987-12-15) the whole document	1-20		
A	GB 2 319 614 A (UNITED UTILITIES PLC) 27 May 1998 (1998-05-27) the whole document	1-20		
A	US 2002/050460 A1 (BUTZ DAVID E ET AL) 2 May 2002 (2002-05-02) the whole document	1-20		
A	EP 1 248 102 A (CONDUCTA ENDRESS & HAUSER) 9 October 2002 (2002-10-09) the whole document	1-20		
--- -/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center;">21 April 2004</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center;">07/05/2004</p>			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p style="text-align: center;">Stussi, E</p>			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 03/04075

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ENDRESS+HAUSER: "TI 194 C/07/DE für Liquisys M CPM223/253" TECHNISCHE INFORMATION, June 2000 (2000-06), pages 1-19, XP002277596 cited in the application the whole document -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/04075

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4713618	A	15-12-1987	EP	0218469 A2		15-04-1987
			JP	62091861 A		27-04-1987

GB 2319614	A	27-05-1998	NONE			

US 2002050460	A1	02-05-2002	US	2003015423 A1		23-01-2003

EP 1248102	A	09-10-2002	DE	10116614 A1		17-10-2002
			EP	1248102 A1		09-10-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/04075

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G01N27/416

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 713 618 A (PENSENSTADLER DAVID F ET AL) 15. Dezember 1987 (1987-12-15) das ganze Dokument	1-20
A	GB 2 319 614 A (UNITED UTILITIES PLC) 27. Mai 1998 (1998-05-27) das ganze Dokument	1-20
A	US 2002/050460 A1 (BUTZ DAVID E ET AL) 2. Mai 2002 (2002-05-02) das ganze Dokument	1-20
A	EP 1 248 102 A (CONDUCTA ENDRESS & HAUSER) 9. Oktober 2002 (2002-10-09) das ganze Dokument	1-20
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stussi, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ENDRESS+HAUSER: "TI 194 C/07/DE für Liquisys M CPM223/253" TECHNISCHE INFORMATION, Juni 2000 (2000-06), Seiten 1-19, XP002277596 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/04075

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4713618 A	15-12-1987	EP 0218469 A2 JP 62091861 A	15-04-1987 27-04-1987
GB 2319614 A	27-05-1998	KEINE	
US 2002050460 A1	02-05-2002	US 2003015423 A1	23-01-2003
EP 1248102 A	09-10-2002	DE 10116614 A1 EP 1248102 A1	17-10-2002 09-10-2002