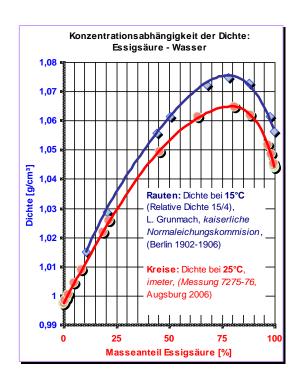
## IMETER Methode Nr.8 "Fluiddichte": Mittelwertsmessungen & Konzentrationskalibrierung

# Dichteänderung von Essigsäure durch Zudosierung von Wasser

und die automatische Bestimmung einer Dichte-Kalibrierung bis 99% Wassergehalt

Die Dichte von Wasser wird z.B. durch zudosierte Essigsäure vergrößert. Und die Dichteänderung kann mit der Dosiermenge verknüpft werden. Solche Messungen sind mit IMETER vergleichsweise einfach; es wird so vorgegangen: In ein trockenes Temperiergefäß (Messzelle) wird eine durch Auswägen genau bestimmte Menge Wasser gegeben, Das Messprogramm ist so organisiert, dass zuerst die Dichte des vorgelegten Wassers bestimmt wird. Sobald IMETER dies getan hat, erscheint ein Dialog und der Prüfer wird aufgefordert anzugeben, welche Menge an Wasser vorgelegt ist. Danach erscheint ein weiterer Assistenzdialog, der zur Zugabe der Essigsäure auffordert und sogleich abfragt, welche Menge zugegeben wurde. – Die anfangs kleinen Mengen wurden hier mit einer µL-Spritze (die ausgewogen wird) zugegeben. Das Messprogramm sorgt mittels Rührer für eine gute Durchmischung und stellt sicher, dass die Temperatur im gewählten Rahmen bleibt. Dann wird die Dichte der Lösung einige Male gemessen. Wieder erscheint ein Dialog und ruft den Prüfer zur Zugabe einer weiteren Menge herbei. Es kann auch Lösung aus der Vorlage entfernt werden, um hohe Konzentrationen erfassen zu können. Der Dosier-Entnahme-Verfahrensteil läuft fort bis der Anwender den Ablauf beendet. Die Ergebnisse stehen sofort zur Verfügung.





©2016 IMETER - MessSysteme Tel. (+49)(0) 821/706450

www.imeter.de

**IMETER Anwendungen** 

In diesem Dokument wird ein automatisch erzeugter IMETER-Prüfbericht vorgestellt. Die Ausführlichkeit ergibt sich aus der Forderung, dass alle Variablen einer Messung dargestellt werden sollen. Variabel sind ja nicht nur die Messdaten, sondern auch Umstände, Abläufe und die Eigenschaften der Normale. Daher verfügt IMETER zum einen über eine Modelliersprache, um Mess- bzw. Steuerungsverfahren zu gestalten ("was soll der Fall sein"), zum anderen über analytische Fähigkeiten, um zu bewerten, was der Fall ist und um darüber in Berichten Rückkopplung zu geben.

IMETER spart sehr viel Arbeitszeit ein, indem nicht nur das Messen, Steuern und Regeln, sondern auch die beurteilungsreife Darstellung automatisiert ist!

Die Einstellungsvorgaben des Berichts bestimmen dabei Art und Umfang der Informationsdarstellung. Anhand eines vollständigen Berichts wird der Anwender in die Lage versetzt, Plausibilität und Validität einer Messung detailliert zu überprüfen.

<u>Diagramm</u>: Vergleich der Ergebnisse zweier *IMETER*-Messungen mit historischen Daten.

Technische Vorteile: Zur Erklärung der unerhört hohen Qualität von IMETER Dichtemessungen sei auf die folgenden Umstände werden unabhängige Messwerte hingewiesen: (A) Es aufgezeichnet, die (B) als Mittelwerte die Messunsicherheit sehr verringern. (C) Die Mögliche Genauigkeit wird selbsttätig eingeschätzt, indem insbesondere dieQualität Temperaturmessung mit der Wärmedehnung des Fluids bei der Temperatur abgeglichen wird. (D) Die Wägezelle kann innerhalb der Messung automatisch justiert werden, sodass keine Drifteffekte wirksam werden können. (E) Es wird ein technisches Messverfahren ohne systematischen Fehler angewendet (kein Meniskuseffekt, kein Halterungsauftrieb, keine Störung durch Niveauveränderung der Probe, keine Drift). (F) Nur wenige Handgriffe des Anwenders und Angaben in der Software sind notwendig, um ein komplett dokumentiertes Ergebnis zu erhalten. (G) So genau und auch noch einfach, wie in diesem Beispiel, können "Konzentrationen" mit anderen Mitteln weder hergestellt noch gemessen werden. (H) Viele komplexe Berechnungen werden von der Software automatisch ausgeführt und zu kompakten Ergebnissen, wie unmittelbar verwendbaren Kalibriergleichungen und anschaulichen Diagrammen, aufbereitet.



#### automatischer Report (7657BDR16312B), imeter/MSB, Augsburg

## ID N° 7276 - Fluid Dichte bei Konzentrationsänderung

Titel: Essigsäure/Wasser - Konzentrationsabhängigkeit

Bemerkung: Konzentrationsabh. Essigsäure - Wasser: 73.523g Säure vorgelegt. Die Wasserzu-

gabe erfolgt per Spritze (nach Gutdünken), wobei diese vor und nach Zugabe gewogen wird, um die Menge genau angeben zu können. Die jeweilige Fehlerangabe

ist geschätzt.

Ergebnis:  $\rho_{24.98^{\circ}C} = 1,043659 \pm 0,000034 \text{ g/cm}^3 (\rho^{\circ} \text{ Essigsäure (Sigma, 99%+)})$ 

ρ<sub>Bereich</sub>: 1,043698 - 0,998885 g/cm<sup>3</sup>

80 Dichtemessungen über 16 Konzentrationsstufen  $c_{Bereich}$ : 80ppm - 99% Wasser (Dest., Augsburg) [ $^m/_m$ ]

## Report

<u>Hinweis:</u> Dieser Bericht ist mit Kommentierungen versehen. - Die Erklärungen sind formatiert wie dieser Text. Nachfolgend wird eine kurze Erklärung zum Prinzip der Messung gegeben:

#### Eigenschaft und Methode

Die Dichte (spezifische Masse, Massekonzentration) gibt das Verhältnis von Masse zu Volumen an. Sie ist eine temperaturabhängige Stoffkonstante. Die Dichte wird in diesem Verfahren nach der Auftriebsmethode (hydrostatische Wägung) bestimmt: "Ein in einer Flüssigkeit untertauchender Körper (Messkörper) erscheint um so viel leichter, wie die seinem Volumen entsprechende Flüssigkeitsmenge wiegt." Damit aus der Auftriebskraft der Dichtewert definitiv berechnet werden kann, ist die Bestimmtheit des von Temperatur und Druck abhängenden Messkörpervolumens evident. Darüber hinaus wirkt sich die Mediumdichte (Luftdichte), in der die Wägung erfolgt, auf das Resultat aus. Die Relation von Messauflösung der Sensoren (Kraft, Temperatur), Messkörpermasse und -volumen, des Realisierungsgrades ausreichend ruhiger, isothermer Wägebedingungen sowie jeweilige (Mess-)Unsicherheiten aber auch die Wärmedehnung der Probe selbst bestimmen über die Genauigkeit der Ergebnisse. Bei der Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Dichte in binären Mischungen (wie in dieser Messung), wird eine Flüssigkeit vorgelegt und Mengen eines bestimmten Stoffes werden zugefügt. Über die Mengen- und Dichteänderungen wird eine für die Temperatur gültige Berechnungsgleichung aufgestellt, die es ermöglicht, dass aus der Dichte einer solchen Zweistoffmischung die Konzentration der Stoffe allgemein bestimmbar wird.

#### Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit

#### Formulierung des Zusammenhangs von Dosis und Wirkung:

Bestimmt für Wasser (Dest., Augsburg) in Essigsäure (Sigma, 99%+) im Konzentrationsbereich c=8,02·10<sup>-3</sup> bis 98,5%. --- Mit der Gleichung I liegt eine *ziemlich gute* polynomische Beziehung zwischen Dichte und Konzentration vor:

 $\rho \quad [g/cm^3] = f(c_{[\%]}) = 1,0439876 + 2,5257163 \cdot 10^{-3} \cdot (c) - 1,0334275 \cdot 10^{-4} \cdot (c)^2 + 1,8091232 \cdot 10^{-6} \cdot (c)^3 - 1,6573108 \cdot 10^{-8} \cdot (c)^4 + 5,8269572 \cdot 10^{-11} \cdot (c)^5$ (mit  $r^2 = 0,99960$  und  $s = \pm 4,5 \cdot 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>)

Die Dichtemessung kann für dieses anomale System im beschränkten Bereich von 1,04 bis 1,06 g/cm³ zur Bestimmung der Konzentration mittels der Gleichung II *brauchbar* angewendet werden:

c [%] =  $f(\rho_{[g/cm^3]})$ = -4326326,3+12365700- $\rho$ -11781635- $\rho^2$ +3741795,6- $\rho^3$  (mit  $r^2$  = 0,9984 und s = ±0,29 %)

Die zu den Gleichungen angegebene 'Standardabweichung' s ist die Standardabweichung der Grundgesamtheit der Werte gegen die Regressionsgleichung; der Korrelationskoeffizient r² stellt die Stärke der Abhängigkeit von Konzentration und Messwerten dar. Die Terme können zu Berechnungen ausschließlich im angegebenen Konzentrationsbereich und bei der <u>Temperatur</u> verwendet werden. Dabei muss auf eine teilweise ungenügende Wirksamkeit der Gleichung(en) hingewiesen werden. Bitte verwenden Sie ggf. diese Gleichungen vorsichtig.

#### - Mengenbilanz, Zusammenfassung des Dosierverfahrens -

**Vorlage:** Essigsäure (Sigma, 99%+), Masse 73,597±0,005 g, angegeben wurde der Wägewert 73,523 g, Volumen 70,570 cm³, Dichte 1,043659 g/cm³ - sie wurde über den Datenbankeintrag 'Essigsäure' zur Temperatur ermittelt.

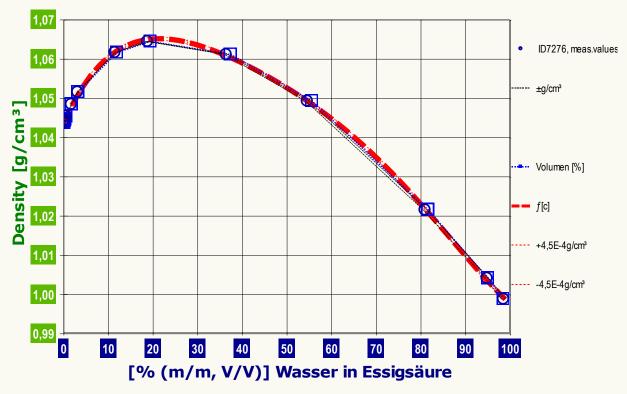
**Zudosierung:** Wasser (Dest., Augsburg), 15 Zugaben. Wirkstoffkonzentration 997,048 ±-0,10 g/L, Dichte 0,997048 g/cm³, aus dem Datenbankeintrag für

'Wasser' ermittelt. Die Unsicherheit zur Konzentration ist explizit angegeben. Temperaturangaben zur Dosierung als Festwert 25°C. Als gravimetrische Zugabe und Kennzeichnung als Reinstoff, dadurch ist die Dosierkonzentration äquivalent zur Dichte; manuell ausgeführte Operationen/Dosierungen.

**Entnahmen:** 7 Entnahmen als Wägewert, manuell ausgeführt.

**Mengenbilanz:** Gesamte Entnahmemengen 203,81g (201,21cm³), zugefügte Mengen 193,69g (194,27cm³), finaler Inhalt der Messzelle oder Vorlage 63,48 g bzw. 63,63 ±0,38 cm³ (aus addierten Volumina), tatsächliches Endvolumen 63,56 cm³ (Mischungseffekt d.h. - *Volumendefekt -0,07*cm³ = 1,1‰), am Ende in der Vorlage enthaltene Wirkstoffmenge: 62520 mg.

Die Zusammenfassungen (oben) stellen Ergebnisse und Umstände der Messung komprimiert zusammen. Einzelheiten zu den Vorgängen sind in den unten ausgegebenen Tabellen aufgelistet. Darin sind die Dosier- und Entnahmevorgänge, Intervalle sowie zugehörige Messwerte und Konzentrationen in zeitlicher Sequenz wiedergegeben. - Alle Volumen- und Gewichtsangaben werden über die jeweilige Dichte stets in Masse umgerechnet. - Die Gleichungen zu Dosis und Wirkung fassen die Verhältnisse kompakt zusammen und erlauben, die Dichte über die Konzentration einzustellen und die Konzentration über die Dichte zu ermitteln. Die Qualitätsaussage "ziemlich gut" wird aus der Textübersetzung des Korrelationskoeffizienten "0,99960" erzeugt.



Das Diagramm Konzentrationsverlauf fasst das Ergebnis der Messung durch die Abbildung der Dichte gegen die Konzentration zusammen. Die Kreismarken stellen die jeweiligen (Mittel-)Werte der Dichte dar; die umgebenden feinen Linien bilden den Bereich der Messunsicherheit ab. Die Kreismarken beziehen sich auf Masse% (m/m), die Quadrate auf Volumen% (V/V). Als fette, gestrichelte Linie ist der Werteverlauf der Gleichung I eingezeichnet sowie deren Standardabweichung durch gepunktete Linien. (Die Fehlerbereiche dürften jedoch durch die Skala bedingt, kaum sichtbar sein.)

Die **Haupttabelle** schlüsselt die Dosiervorgänge,  $\rho$ -Messwerte und vorliegende Konzentrationen in der zeitlichen Abfolge auf:

Die erste Datenzeile der Tabelle enthält mit "-7,3 (5)" und "ρ° 1,043659 g/cm³" die Angabe über den Ausgangswert der Dichte. Die Einträge bedeuten, dass der Ausgangswert der Mittelwert aus fünf Einzelmessungen ist und im Mittel 7,3 Minuten vor der ersten Dosierung in der Messung bestimmt wurde. Die Zeile 2. bedeutet den Vorgang einer Dosierung; 0,0059 Gramm der Lösung (rel. Unsicherheit 1,7%) wurden 13,9 Minuten nach Start der Messung hinzugefügt usw. Art und Zustandekommen der ρ-Messwerte wird in den weiter unten folgenden Tabellen detailliert beschrieben.

N°	Δm	u <sub>m</sub> %	$t_{\Delta c}$	$\Delta t_{ ho}$	$ar{oldsymbol{ ho}}$	c u <sub>c</sub> %	%	(m/	m, V/V) .
1.				-7,3 (5)	1,043659	0	0	<70	,57cm <sup>3</sup> >
2.	0,0059	1,7%	13,9	6,6 (5)	1,043698	0,084	1,7%	'	80ppm, 84ppm
3.	0,0370	0,54%	24,2	8,3 (5)	1,043844	0,608	0,51%	'	0,58‰, 0,61‰
4.	0,0500	4,0‰	39,7	6,6 (5)	1,044100	1,315	3,2‰	'	1,3‰, 1,3‰
5.	0,0509	3,9‰	50,6	9,5 (5)	1,044263	2,033	2,5‰	'	1,9‰, 2,0‰
6.	-5,5806	0,90%	65,5			2,033	2,5‰	¬'	<65,36cm <sup>3</sup> >
7.	0,0544	3,7‰	66,8	11,4 (5)	1,044611	2,862	2,1‰	'	2,7‰, 2,9‰

8.	0,1752	1,1‰	83,5	14,2 (5)	1,045415	5,525	1,3‰	1	0,53%, 0,55%
9.	0,8023	0,25‰	101,6	8,4 (5)	1,048489	17,54	0,98‰	'	1,7%, 1,8%
10.	0,9974	0,20‰	113,2	14,3 (5)	1,051615	32,08	0,80‰	'	3,1%, 3,2%
11.	-7,9353	0,13‰	132,3			32,08	0,80‰	¬'	<59,78cm <sup>3</sup> >
12.	5,8608	0,17‰	134,2	13,7 (5)	1,061686	118,5	1,2‰	1	11%, 12%
13.	6,1315	0,82%	151,1	14,9 (5)	1,064527	194	1,7%	'	19%, 19%
14.	-15,9012	0,19‰	170,7			194	1,7%	¬'	<56,43cm <sup>3</sup> >
15.	16,1501	0,19‰	172,5	11,5 (5)	1,061203	373	0,90%	1	36%, 37%
16.	-21,3332	0,23‰	188,0			373	0,90%	¬'	<51,83cm <sup>3</sup> >
17.	21,2472	0,24‰	189,5	12,7 (5)	1,049335	555	0,64%	1	55%, 56%
18.	-44,2986	0,11‰	207,3			555	0,64%	¬'	<29,60cm <sup>3</sup> >
19.	41,6395	24ppm	209,1	18,2 (5)	1,021578	814	4,6‰	1	81%, 82%
20.	-50,9837	39ppm	232,0			814	4,6‰	¬'	<20,65cm <sup>3</sup> >
21.	55,5918	72ppm	233,9	14,4 (5)	1,004155	947	4,3‰	'	95%, 95%
22.	-57,7732	87ppm	255,4			947	4,3‰	¬'	<18,60cm <sup>3</sup> >
23.	44,8991	0,11‰	256,4	13,1 (5)	0,998885	983	4,6‰	1	98%, 99%

Die Spalten der Tabelle zeigen von links nach rechts die folgenden Inhalte:  $(1. \ N^{\circ})$  ist die Zeilennummer,  $(2. \ \Delta m)$  die jeweilige Dosier- oder Entnahmemasse in Gramm,  $(3. \ u_m\%)$  die zugehörige relative Massenunsicherheit, die aus der ursprünglich angegebenen absoluten Unsicherheit berechnet ist.  $(4. \ t_{\Delta C})$  ist die Zeitpunktsmitte in Minuten der Konzentrationsänderung in Bezug auf den Start der Messung. Die nächste Spalte  $(5. \ \Delta t_o)$  gibt die Dauer in Minuten zwischen dem Dosierzeitpunkt und dem nachfolgendem Messwert an. In der Spalte  $(6. \ P)$  wird der gemessene (Mittel-)Wert der Dichte in der Einheit [g/cm³] angegeben; weiter, die <u>ideale Konzentration</u>  $(7. \ c)$ ; "ideal" meint die Konzentration, die sich aus den Massen und Volumina (per Dichten der Datenvorgaben) ergibt. Die Stellenzahl ist formatiert nach der beigeordneten relativen Unsicherheit  $(8. \pm \%)$ , die aus der Fehlerfortpflanzung der individuellen Einzelfehler, die zu Vorlagen-, Dosier- und Entnahmemengen sowie zu Konzentrationsangaben angegeben wurden, ermittelt ist [die Konzentrationsunsicherheit nimmt mit relativ großen Dosierungen ab - relativ zum Fehler]. Falls verschiedene Konzentrationen dosiert wurden oder gravimetrische und volumetrische Operationen **gemischt** auftreten, wird der jeweilige Konzentrationsindex angegeben und mit 'm' für Masse-, 'w' für Gewicht- und 'v' für Volumen-Operationen gekennzeichnet. Manuelle Operationen sind mit einem Hochkomma (') gekennzeichnet. Gewichts- bzw. Wägewerte ('w') werden über Flüssigkeits-, Luft- und Kalibriergewichtdichte jeweils in wahre Massen umgerechnet. Die letzte Spalte gibt zur Orientierung die Konzentration als Massen-Mischungsverhältnis (m/m) und Volumenverhältnis (m/m) an.

Besonderheiten: Spalte 5 Δt<sub>p</sub>, dem zeitlichen Abstand von Dosierung und 'Wirkungsmessung', zeigt in der ersten Zeile den zeitlichen Mittelwert der Messzeiten vor der Dosierung und ggf. in Klammern, wieviele Messungen dazu stattfanden. - `p gibt Mittelwerte an (Einzelheiten zu den Messwerten und dem Verfahren finden sich im Abschnitt, der sich den Einzeldaten widmet). Sofern danach, d.h. in der Dosierphase, mehrere Messwerte ohne Dosierung aufeinander folgen, werden Mittelwerte in dieser Art angegeben.

-- Bitte bei genauer Untersuchung der Ergebnisse zu beachten: Als 'Gewicht' gegebene Vorlage-, Dosier- oder Entnahmemengen werden bei der Bilanzierung durchweg in <u>'Wahre-Massen'</u> (OIML) umgerechnet.

### • Reale Konzentration, ideale Dichte und Mischungskoeffizient

Die Tabelle gibt Konzentrationen, Dichtewerte und Abweichungen zum gemessenen Wert sowie *Mischungskoeffizienten* (~Exzessvolumen) zu den bestimmten Konzentrationsstufen an.

N°	t	C <sub>real</sub>	<sup>m</sup> / <sub>m [%]</sub>	$\frac{-}{\rho}$	Pideal	$\Delta  ho_{ m del}$	$\phi_{1/2}$ -Koef.
1.	7			1,043659	1,0429	0,77‰	1,0007671
2.	21	0,0850	0,00802	1,043698	1,042890	0,77‰	1,0007685
3.	33	0,618	0,0583	1,043844	1,042866	0,94‰	1,0009328
4.	46	1,336	0,1261	1,044100	1,042833	1,2‰	1,0012101
5.	60	2,066	0,1949	1,044263	1,042800	1,4‰	1,0013995
6.	78	2,914	0,2745	1,044611	1,042762	1,8‰	1,0017724
7.	98	5,629	0,5299	1,045415	1,042640	2,7‰	1,0026710
8.	110	17,932	1,6834	1,048489	1,042087	0,61%	1,0062478
9.	128	32,90	3,0804	1,051615	1,041419	0,97%	1,0101137
10.	148	123,20	11,420	1,061686	1,037446	2,3%	1,0265927
11.	166	202	18,7	1,064527	1,033986	2,9%	1,0369163
12.	184	391	36,4	1,061203	1,025748	3,3%	1,0563732
13.	202	580	54,5	1,049335	1,017386	3,0%	1,0578848
14.	227	839	80,9	1,021578	1,005483	1,6%	1,0196858
15.	248	965	94,8	1,004155	0,999328	4,8‰	1,0050844
16.	269	1000	98,5	0,998885	0,997714	1,2‰	1,0011902

In der Tabelle wird in Spalte 2 mit 't' der mittlere Minutenzeitpunkt der Bestimmung (als Orientierungshilfe) nochmals angeführt. Die tatsächlich anzugebende Konzentration,  $c_{real}$  aus dosierter Menge und ermittelten Dichtewerten ist in der Einheit 'g/L' (korrekt:  $mg/cm^3$ ) in Spalte 3 angegeben. In Spalte 5 ist die Massekonzentration  $m_{/m}$  in Prozentteilen zu entnehmen. Die Einheit der Dichteangaben ( $\rho$ ) ist 'g/cm³. Mit  $\rho_{kleal}$  (5.) wird der Dichtewert angeführt, der sich aus den Datenvorgaben ergibt, wenn keine Volumenbeeinflussung durch einen Mischungseffekt auftritt. In der 6.Spalte,  $\Delta \rho$ , wird der relative Unterschied zwischen idealer und realer Dichte angegeben. Der Mischungskoeffizient  $\phi_{1/2}$ , in Spalte 8 gelistet, hat keine physikalische Dimension. Er ist spezifisch für die Stoffkombination und bezieht sich auf Vorgabe- bzw. <u>Datenbankangaben zu den Dichten der Komponenten</u>. Da auf den Datenbankangaben bei diesbezüglichen Konzentrationsmessungen die Gehaltsberechnungen beruhen.

Der Mischungskoeffizient,  $\phi_{1/2}$ , ist zur Konzentrationsbestimmung bei entsprechenden Dichtemessungen anzuwenden. Er repräsentiert indirekt das Exzessvolumen und ist eine Funktion der jeweiligen Dichte. Er kann als geeignet interpolierter Wert aus obiger Tabelle ermittelt werden. Vorsicht, Überschreitung des 50%-Anteils: Der Koeffizient wird als Dichtefaktor der Hauptkomponente angewendet.

### Vergleich des Anfangswertes (ρ°)

	Referenz	Messung	Δ absolut	Δ relativ	Δ / u
ρ	1,0429	1,0437	+0,0008 g/cm³	0,8‰	500

Zum Vergleich der Werte wurde das Messergebnis auf die Präzision der Referenzangabe gerundet.

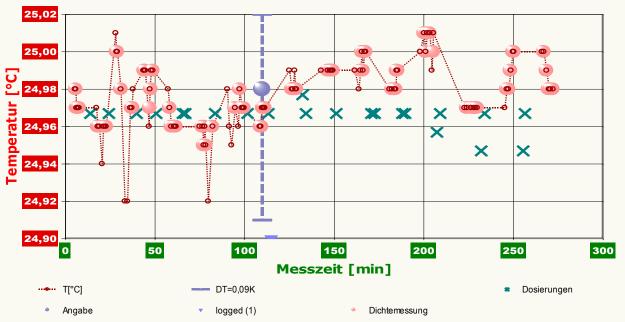
Der Ergebnisvergleich mit den Angaben, die in der Referenzdatenbank zu 'ESSIGSÄURE' gefunden werden, stellt die Werteübereinstimmung dar. Der Unterschied wird als absolute Differenz "Probenmesswert minus Referenzwert" und als relative Abweichung angegeben. Das Symbol p steht für die Messgröße; die Zahl zu "A u" gibt an, um welchen Faktor die absolute Differenz von Mess- und Referenzwert größer ist als die angenommene Messunsicherheit.

### · Einzelheiten zur Dichtemessung

#### • 80 Dichtemesswerte

Gesamte Dauer fünf Stunden; Temperaturverlauf im gesamten Zeitraum nicht immer isotherm bei 24,98°C.

### Diagramm 'Temperaturprofil':



114,8': Es bilden sich am Rührfisch/MK-Unterseite Blasen!

Die zur Laufzeit der Messung vom Anwender/Prüfer eingegebenen Bemerkungen werden hier wiedergegeben, wobei am Anfang der Zeile der Eintragszeitpunkt als Minutenzahl angegeben ist.

Im Diagramm "Temperaturprofil" wird eine Übersicht zum zeitlichen Verlauf der Vorgänge und der jeweils aufgezeichneten Temperatur gezeigt. Die Grafik hat informativen Charakter und dient der Rückkopplung und Zusammenfassung. -- Zur Bedeutung der eingezeichneten Symbole: Die Kreismarkierungen zeigen Temperaturmesswerte an; die kugelförmigen Marken stehen für Zeitpunkt und Temperaturzuordnung von Auftriebsmesswerten. Die x-Kreuze referieren die Zeitpunkte von Mengenbewegungen (Dosierungen und/oder Entnahmen) und je nach Methode zugleich die zur Operation gehörende Temperaturablesung (-> Volumen/Konzentrationsbezug). Das Dreieck zeigt den Zeitpunkt, zu dem vom Prüfer die oben angegebene Anmerkung in das Protokoll eingetragen wurde.

#### Datentabelle

Die nachfolgende Aufstellung gibt die Daten zu den Einzelergebnissen an.

	N°	<i>t</i> [min]	<b>7</b> [°C]	$ ho$ [g/cm $^3$ ]	$\Delta \rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	<i>W</i> [g]	$\Delta W_t[g]$	Δ <i>t</i> [s] <i>N</i>
-	1.	5,7	24,98	1,0436567	-0,0000010	35,4059	0,0001	2,2 3
	2.	6,1	24,97	1,0436577	0,0000000	35,4058	± 0	1,1 2
	3.	6,6	24,97	1,0436587	0,0000000	35,4057	± 0	1,1 2
	4.	7,0	24,97	1,0436597	0,0000000	35,4056	± 0	1,1 2
	5.	7,6	24,97	1,0436597	0,0000009	35,4056	-0,0001	6,4 7
	6.	18,0	24,96	1,0437022	0,0000000	35,4013	± 0	1,1 2

7. 18,9	24,96	1,0437003	-0,0000009	35,4015	0,0001	2,2 3
8. 21,1	24,96	1,0436983	0,0000000	35,4017	± 0	1,1 2
9. 21,8	24,96	1,0436954	-0,0000010	35,4020	0,0001	3,2 4
10. 22,7	24,96	1,0436913	0,0000000	35,4024	± 0	1,1 2
						1,1 2
11. 28,5	25,00	1,0438179	0,0000000	35,3896	± 0	1,1 2
12. 28,9	25,00	1,0438198	0,0000000	35,3894	± 0	2,2 3
13. 30,9	24,98	1,0438328	0,0000000	35,3881	± 0	1,1 2
14. 36,9	24,97	1,0438743	-0,0000010	35,3839	0,0001	4,3 5
15. 37,5	24,97	1,0438763	0,0000000	35,3837	± 0	1,1 2
16. 43,9	24,99	1,0441018	0,0000000	35,3609	± 0	1,1 2
17. 44,4	24,99	1,0440998	-0,0000010	35,3611	0,0001	4,2 5
18. 47,0	24,97	1,0440978	0,0000000	35,3613	± 0	1,1 2
			•			
19. 47,6	24,98	1,0440989	0,0000000	35,3612	± 0	2,2 3
20. 48,7	24,99	1,0441008	0,0000000	35,3610	± 0	1,1 2
21. 58,1	24,97	1,0442570	-0,0000010	35,3452	0,0001	4,3 5
22. 59,1	24,96	1,0442600	0,0000000	35,3449	± 0	1,1 2
23. 60,5	24,96	1,0442640	-0,0000010	35,3445	0,0001	2,1 3
24. 61,1	24,96	1,0442660	-0,0000009	35,3443	0,0001	2,1 3
25. 61,6	24,96	1,0442679	0,0000000	35,3441	± 0	1,1 2
26. 76,3	24,96	1,0446912	0,0000000	35,3013	± 0	1,1 2
27. 77,1	24,95		0,0000010	35,3111	-0,0001	1,1 2
		1,0445943	•			1,1 2
28. 77,5	24,96	1,0445923	0,0000000	35,3113	± 0	1,1 2
29. 78,2	24,95	1,0445904	0,0000000	35,3115	± 0	1,1 2
30. 82,0	24,96	1,0445883	-0,0000010	35,3117	0,0001	2,1 3
31. 94,6	24,97	1,0453844	0,0000000	35,2312	± 0	1,1 2
32. 97,2	24,98	1,0454171	-0,0000010	35,2279	0,0001	2,1 3
33. 98,3	24,97	1,0454220	0,0000000	35,2274	± 0	1,1 2
34. 99,0	24,97	1,0454260	0,0000000	35,2270	± 0	1,1 2
	24,97		,	35,2269	± 0	1,1 2
35. 99,5		1,0454270	0,0000000			1,1 2
36. 108,8	24,96	1,0484967	-0,0000020	34,9165	0,0002	6,4 7
37. 109,4	24,96	1,0484948	0,0000000	34,9167	± 0	1,1 2
38. 110,1	24,97	1,0484868	0,0000000	34,9175	± 0	2,2 3
39. 110,7	24,97	1,0484837	0,0000000	34,9178	± 0	1,1 2
40. 111,2	24,97	1,0484818	0,0000000	34,9180	± 0	1,1 2
41. 126,3	24,98	1,0516148	0,0000000	34,6012	± 0	1,1 2
42. 126,9	24,98	1,0516138	0,0000000	34,6013	± 0	1,1 2
43. 127,4	24,98		•	34,6012		1,1 2
		1,0516148	0,0000000		± 0	1,1 2
44. 128,3	24,98	1,0516157	0,0000000	34,6011	± 0	1,1 2
45. 128,8	24,98	1,0516167	-0,0000010	34,6010	0,0001	4,2 5
46. 146,4	24,99	1,0616892	0,0000000	33,5825	± 0	1,1 2
47. 147,5	24,99	1,0616833	0,0000000	33,5831	± 0	5,3 6
48. 148,1	24,99	1,0616852	0,0000000	33,5829	± 0	1,1 2
49. 148,5	24,99	1,0616852	0,0000000	33,5829	± 0	1,1 2
50. 149,2	24,99	1,0616852	0,0000000	33,5829	± 0	1,1 2
			•			
51. 164,5	24,99	1,0645285	0,0000000	33,2954	± 0	1,1 2
52. 165,4	25,00	1,0645275	0,000000	33,2955	± 0	1,1 2
53. 166,0	24,99	1,0645285	-0,0000009	33,2954	0,0001	2,1 3
54. 166,7	25,00	1,0645265	0,0000000	33,2956	± 0	1,1 2
55. 167,5	25,00	1,0645255	-0,0000010	33,2957	0,0001	4,2 5
56. 182,2	24,98	1,0612075	0,0000000	33,6312	± 0	1,1 2
57. 183,6	24,98	1,0612026	0,0000000	33,6317	± 0	1,1 2
58. 184,2	24,98	1,0612036	0,0000010	33,6316	-0,0001	2,1 3
59. 184,7	24,99	1,0612026	0,0000010	33,6317	-0,0001	1,1 2
			•			7.4 0
60. 185,3	24,99	1,0611997	0,0000000	33,6320	± 0	7,4 8
61. 200,1	25,01	1,0493332	0,0000000	34,8319	± 0	1,1 2
62. 200,9	25,00	1,0493303	-0,0000010	34,8322	0,0001	2,1 3
63. 201,7	25,01	1,0493293	-0,0000010	34,8323	0,0001	2,1 3
64. 203,3	25,01	1,0493352	0,0000000	34,8317	± 0	1,1 2
65. 205,2	25,00	1,0493451	0,0000000	34,8307	± 0	3,2 4
66. 223,9	24,97	1,0215874	0,0000000	37,6375	± 0	1,1 2
67. 226,4	24,97	1,0215755	0,0000000	37,6387	± 0	1,1 2
				37,6386		1,1 4
68. 227,7	24,97	1,0215765	0,0000000		± 0	1,1 2
69. 228,6	24,97	1,0215765	0,000000	37,6386	± 0	1,1 2
70. 229,7	24,97	1,0215735	0,0000000	37,6389	± 0	1,1 2
71. 246,2	24,98	1,0041522	0,0000000	39,4005	± 0	1,1 2
72. 247,2	24,98	1,0041434	0,0000000	39,4014	± 0	1,1 2
73. 248,3	24,99	1,0041660	0,0000000	39,3991	± 0	1,1 2
74. 249,7	25,00	1,0041542	0,0000000	39,4003	± 0	1,1 2
75. 250,2	25,00	1,0041611	0,0000000	39,3996	± 0	1,1 2
			•			
76. 266,9	25,00	0,9988733	0,0000010	39,9343	-0,0001	3,2 4
77. 268,4	24,99	0,9988990	-0,0000010	39,9317	0,0001	2,1 3
78. 269,6	24,98	0,9988733	0,0000000	39,9343	± 0	1,1 2
79. 270,6	24,98	0,9988763	0,0000000	39,9340	± 0	1,1 2
80. 271,9	24,98	0,9989019	-0,0000010	39,9314	0,0001	1,1 2
				·	•	·

In der Tabelle gibt die Spalte 't' den Zeitpunkt des Messwertes, 'T' die Temperatur und 'p' den Dichtewert an. - In der Aufstellung werden auch diagnostische Daten ausgegeben: In der Kolumne '\(\Delta\rho\)' wird ggf. die Änderung der Dichte w\(\text{ahrend}\) der Akquisitionszeit des Messwertes wiedergegeben; mit '\(\Delta\text{t'}\) wird die Messdauer der jeweiligen Beobachtung bezeichnet. Mit '\(\Delta\text{t'}\) wird der W\(\text{age-Endwert wiedergegeben - in der Dokumentation entspricht er

dem Wert 'W2', an welchem für 'W2\*' Korrekturen (Meniskus) vorgenommen wurden. Die Rubrik ' $\Delta W_t$ ' gibt die zuvor eingetretene Änderung des Wägewertes wieder. Mit 'N' wird die Zahl der dabei aufgezeichneten Wägewerte angegeben. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der einzelnen Wägewertablesungen in der letzten Ablesungssequenz.

### Messkörper

Eingesetzter Messkörper 'Quarz-Standard', Masse 140,9169±0,00015 g, Volumen<sup>(25°C)</sup> 101,1026±0,00015 cm³, kubischer Ausdehnungskoeffizient 1,41·10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>. Die Druckangabe, die im Ergebnis angegeben ist, wird aus der Luftdichte zum Angabezeitpunkt ermittelt (p<sub>abs</sub>=100 kPa) und aus dem hydrostatischen Druck (p<sub>H</sub>=0,333 kPa), der auf den Messkörper in der mittleren Eintauchtiefe von 33 mm wirkt. Die Kompressibilität des Messkörpers wird nicht gesondert in Betracht gezogen.

#### Messunsicherheit

Die Messauflösung der Wägeeinheit (0,1 mg) erlaubt mit dem Messkörper und bei der Fluiddichte die maximale Auflösung zu 0,0000010g/cm³ (0,96ppm). Die für die Messung angegebene Messunsicherheit der Wägung (±0,2 mg) bedeutet messkörperbezogen ±2,0·10<sup>-6</sup> g/cm³. Die Fehlerfortpflanzung der Messkörperdaten ergibt eine Unsicherheit von ±1,6·10<sup>-6</sup> g/cm³. Entscheidend ist jedoch die Unsicherheit durch die Temperaturmessung: Bezogen auf die Dichte und Wärmedehnung von *Essigsäure (Referenzwert)* erlaubt die Messauflösung des Temperatursensors (0,01 K) die Auflösung der Dichte zu ±1,1·10<sup>-5</sup> g/cm³ anzugeben. Die einschränkend vorgegebene Unsicherheit der Temperaturmessung (±0,03 K) bedeutet demnach eine Unsicherheit von ±3,3·10<sup>-5</sup> g/cm³. Insgesamt wird somit die Messunsicherheit zu ±3,4·10<sup>-5</sup> g/cm³ bestimmt.

#### Technisches Verfahren

Die Werte wurden mit der genauen Methode (Meniskuseliminierung, *IMETER-Patentverfahren*) bestimmt, wodurch also die einzelnen Auftriebsmessungen voneinander unabhängig sind und systematische Fehler durch die Messkörperaufhängung/Phasengrenze sowie durch die Eintauchtiefe ausgeschlossen werden. -- Die Absenkung des Messbehälters vor der Auftriebsmessung von 2,89 mm führt mit der Querschnittsfläche der Aufhängung (Ø = 0,0314 mm²) zu einer Korrektur der Auftriebskraft über das Volumen 0,091 mm³ bei jeweiliger Flüssigkeitsdichte.

Anhand des dokumentierten Verfahrens, des Zeit- und Temperaturverlaufs, der Ausgabe der Tabelle, der Messkörperdaten sowie der evaluierten Unsicherheiten (insbesondere derer, die erst durch den Temperaturgang des Messgegenstands offenbar werden) werden in diesem Bericht Informationen ausgegeben, die die Überprüfung der Einzelwerte ermöglichen und weitere Schlussfolgerungen erlauben können.

#### Meldungen

- 1. Zur Volumenberechnung der Vorlagemenge wurde die Angabetemperatur 24,98°C anstelle der beigemessenen 24,99°C verwendet. Bitte beachten Sie: Messungen dieser Art sollten möglichst exakt isotherm verlaufen.
- 2. Der Temperaturverlauf ist für diese Art der Messung möglicherweise qualitätsschädigend.
- 3. Die eindeutige Abbildung von Dichte zu Konzentration konnte nur für einen Teilbereich der Messwerte durch EINE Gleichung dargestellt werden. Für eine besser geeignete automatische Evaluierung der Verhältnisse, sollte über einen adäquat beschränkten Konzentrationsbereich gemessen werden.

#### Datenbankvergleich zum Anfangswert (ρ°)

REFERENZ	g/cm³ A B W E	EICHUNG-	R E F. I D
1. Essigsäure¹	1,0429	-0,71‰	ID1.6
<ol> <li>Nitroethan²</li> </ol>	1,0427 (25°C)	-0,92‰	ID82.3
<ol> <li>Dibenzyltoluol¹</li> </ol>	1,04141	-2,2‰	ID1369.6
4. Benzaldehyd1	1,0409	-2,6‰	ID1368.2
<ol> <li>Benzylalkohol²</li> </ol>	1,04 (20°C)	-3,5‰	ID1367.2
6. AGFA-PROBE11	1,03873	-4,7‰	ID1237.5
7. HP 51645 (schwarz) <sup>1</sup>	1,038506	-4,9‰	ID1258.1
8. Tinte XY <sup>1</sup>	1,038506	-4,9‰	ID1260.4
<ol> <li>Propylenglycol<sup>2</sup></li> </ol>	1,0327 (25°C)	-1,1%	ID95.8
10. Safebrake 14 M (DOT4)1	1,05906	+1,5%	ID1358.2
11. Vollblut (männl.) <sup>2</sup>	1,0595 (25°C)	+1,5%	ID1275.7
12. H2SO4, 10% <sup>2</sup>	1,0661 (20°C)	+2,2%	ID124.3
13. Ultra-Safe G201	1,07489	+3,0%	ID1365.3
<ol> <li>Diethanolamin²</li> </ol>	1,0899 (25°C)	+4,4%	ID31.8
15. Renoform MBO 2755 SD1	1,09409	+4,8%	ID1357.6
<ol> <li>Dimethylsulfoxid<sup>1</sup></li> </ol>	1,0955	+5,0%	ID40.6

(Vergleichsstoffe nur aus dem Referenzdatenbestand) ¹Referenzwert für 24,98°C berechnet, ²tabellierter Referenzwert.

Die Liste wird in fallender Reihenfolge der Übereinstimmung aus den besten Treffern in den Einträgen der Referenzdatenbank generiert. Die Vergleichsdaten werden in der Präzision der jeweiligen Eintragsangabe formatiert und die relative Abweichung zum Angabewert der Messung angegeben.

In diesem Bericht werden nicht alle verfügbaren Diagramme ausgegeben. Sie können die Ausgabe der Grafiken durch Aktivierung der entsprechenden "Checkboxen" (unter der Registerkarte "Optionen") bewirken.

Nicht angezeigte Charts: Diagramm 2, "Dichte/Temperatur", zeigt die 80 Dichtemesswerte in Temperaturabhängigkeit an. Je nach den gewählten Messumständen bzw. Einstellungen können Temperaturabhängigkeit zusammen mit Referenzvergleichen abgebildet werden. Mit Diagramm 3, "Messwerte - Zeitverlauf", werden Messwerte in zeitlicher Form angezeigt. Bei isothermen Bedingungen und längeren Messzyklen können Verläufe beobachtet werden, die die Stabilität der Probe oder der Messbedingungen zur Anzeige bringen. Der temperaturkompensierte Verlauf der Referenz zu "Essigsäure" wird parallel zu den Messwerten angezeigt.

Berichtseinstellungen - aktivierte Ausgabeeinstellungen: Datenbankvorschläge anzeigen, Erläuterungstexte, detaillierte Ergebnisse, allgemeine Angaben, Vergleichsanalyse, formatierte Tabellen, Prüfmittelüberwachung, Online-Protokoll, Status und Ausführungshinweise, Berichtseinstellungen, Authentifizierungen.

Beschränkte Informationsausgabe durch negierte Optionen: Bearbeitungshinweise, Audit-Trail, sensorische Zusatzdaten + IFG-Ereignisse werden nicht angezeigt.

Wägewerte Sind - wenn nicht anders ausgezeichnet - konventionelle Wägewerte (OIML); Temperaturangaben beziehen sich auf die Skala der ITS-90. Standardabweichungen: Verschiedentlich werden Regressionsfunktionen mit Standardabweichungen (s) bzw. Varianzen (s²) qualifiziert. Diese Streuungsangabe wird berechnet aus der Summe der Quadrate der Abweichungen der Einzelwerte zu dem berechneten Funktionswert (der dem Einzelwert entsprechen soll) dividiert durch die Anzahl der Werte weniger 1. Sofern nicht anders bezeichnet, werden für ±(Mess-)Unsicherheiten stets einfache Standardabweichungen - ohne Erweiterungsfaktoren - angegeben, d.h. die Überdeckung betrifft 67% der (empirischen) Werte

einfache Standardabweichungen - ohne Erweiterungsfaktoren - angegeben, d.h. die Überdeckung betrifft 67% der (empirischen) Werte.

Form und Informationsfülle des Prüfberichts ist dadurch bedingt, dass Messdaten durch die zahlreichen Freiheitsgrade sehr vielgestaltig auftreten können. Die Variablen der Messung müssen vollständig dargestellt werden können, um verifizierhar zu sein. Vollständigkeit ist Voraussetzung für die Überprüfbarkeit und Haltbarkeit der Resultate sowie abgeleiteter Schlussfolgerungen. Nicht zuletzt erfordern einschlägige Bestimmungen (GxP, FDA cfr.11/21 etc.) zusammen mit schlicht zeitökonomischen Erwägungen diesen hiermit Großteils erledigten Aufwand. [Prüfberichte, wie dieser, werden dynamisch aus Metadaten erzeugt und benötigen daher sehr wenig Speicherplatz in der Datenbank]. Bei Routinemessungen und/oder für die evtl. parallel noch papieren geführte Ablage sollten die Prüfberichte zur Ressourcenschonung durch entsprechende Einstellungen der Formatier- und Ausgabeoptionen auf das Wesentliche gekürzt werden. Das ganze 'File', inklusive der zu Grunde liegenden Rohdaten, ist stets über die ID (hier Nummer 7276, Datenbank imeterData14) auffindbar und als Referenz oder Vergleich nutzbar. Ggf. enthalten nachfolgend ausgegebene Informationen, je nach Einstellungen und Berichtsvorlage (Stil = 'standard-i2'), verschieden detaillierte Begleitinformationen, wie die Angaben zur Ausführung der Messung, den Audit-Trail und Hinweise zur Prüfmittelüberwachung.

## Programm

Data created by execution of the IMPro "**DKonz\_'Cowboy'"**, type 8/238. Messprogramm Abbruch von Benutzer (Zeile 113.)

## **Prüfmittel**

Das Wägesystem (WZ224-CW) wurde zuletzt während dieser Messung bei einem 1-Tage Intervall der Prüfmittelüberwachung justiert.

*IMETER ID16405542*: Systemdaten: Auflösung des Wägesystems 0,1 mg, Messunsicherheit<sup>\*)</sup> 0,2 mg, Dichte der Justiermasse<sup>\*)</sup> 8,000 g/cm³, Luftdichte<sup>\*)</sup> 1,2 kg/m³; Umrechnungen von Masse nach Kraft mit dem Wert 9,80769 m/sec<sup>2</sup> für die Fallbeschleunigung<sup>\*)</sup>. Die Messauflösung der Temperaturmessung beträgt 0,01 K, die Unsicherheit<sup>\*)</sup> 0,03 K. Akquisitions-Softwareversion IMETER 4.1.110, LizenzN° \*3037-4759\*, Windows 5.1- Betriebssystem auf PC Ser.N°143431694 (C, iTop).

#### **Vier Justier**

## ungen der Wägezelle während der Messung:

1.	Zeit: 2,5	[min]	Korrektur: 0,0041	[g]
2.	Zeit: 73,9	[min]	Korrektur: -0,0016	[g]
3.	Zeit: 159,6	[min]	Korrektur: -0,0014	[g]
4.	Zeit: 264,0	[min]	Korrektur: -0,0007	[g]

Die während der Messung automatisch ausgeführten Wägezellen-Justierungen sind mit relativem End-Zeitpunkt und K dokumentiert (die kompletten Kalibrier- und Justierprotokolle sind in der Datei 'imeterData14.cal' gesondert gespeichert).

t relativem End-Zeitpunkt und k 14.cal' gesondert gespeichert). "Der automatische Bericht präsentiert die Datenlage und führt

An die Stelle der Messzelle als Vorlage kann genauso gut ein Rührkessel treten und Anstelle des Zwecks, der Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit (Dichtekalibrierung), die Herstellung eines wohldefinierten Produkts. Derartige Anwendungen sind, wie vieles übrigens, mit anderen "Messgeräten" technisch kaum realisierbar, da die parallele Veränderung von Oberflächenspannung und Viskosität für anders instrumentierte Verfahren zumindest problematisch wird.

"Der automatische Bericht prasentiert die Datenlage und juhrt eine (Vor-)Interpretation aus. Die Tabellendaten sind in Spalten Tab-separiert und können somit sehr einfach z.B. in Excel weiteranalysiert werden.

Jeder, der Messreihen zusammenfasst, forscht, auswertet, QS-Statistiken führt etc., kennt den Fall, dass manche Werte nicht ins Bild passen. Ausreißer? Die Dokumentation von Messungen, wie sie IMETER bietet, erlaubt es, sehr viel später noch die Plausibilität zu überprüfen. Das spart Zeit, Geld und Nerven, gibt Sicherheit und fördert Entdeckungen.



Messtechnik - nachhaltig zusammengefasst

## Intelligenter messen.

- <u>Feststoff</u>- und <u>Flüssigkeitsdichte</u>, Ausdehungskoeffs.
- ♦ Grenz-, Oberflächenspannung und ~Energie
- ♦ <u>Viskosität, Rheologie, Konsistenz, Textur</u>
- ♦ (Aus-)Härtungszeit, Porosität, Sorptivität u.v.a.
- freie und spezifische Automationen

©2016 IMETER/MSB Breitwieser MessSysteme Verantwortung: Michael Breitwieser, Morellstrasse 4, D-86159 Augsburg Tel. (+49/0)821/706450, Fax (0)821/7473489 www.imeter.de

IMETER - Dienstleistungen: www.imeter.de/adienstleistungen.html