IMETER Methode Nr.1 "Ringmethode/CMC":
Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung

Einfache Bestimmung der CMC von Thesit / Polydocanol

Der unten wiedergegebene Bericht dokumentiert eine klassische und vergleichsweise einfache CMC-Messung, die lediglich eine Stunde Messzeit benötigt. Solche Messungen können für Tenside mit Erwartungswerten genauso für QS-Aufgaben einfach ausgerüstet und ausgeführt werden. In diesem Fall wurde die CMC korrekt und automatisch ermittelt.

Interessant ist, dass dieses nicht-ionische Tensid im Bereich der CMC offenbar eine Art von *Haut* bildet, die sich im Diagramm, das die Oberflächenspannung gegen die Lamellenhöhe anzeigt, als eine *Schleife* abzeichnet. Dieser grenzflächenmechanische Sonderfall wird durch die hier eingesetzte, dynamische Messweise besonders sichtbar. Bei der Steuerung der Beweggeschwindigkeit über Gleichgewichtszustände, wie sonst meistens angewandt, ergeben sich für solche Konzentrationseffekte interessante *Geschwindigkeitsminima*.

Messumstände: Ringmethode, Messung im doppelwandigen Temperiergefäß; IMETER steuert im Messprogramm einen *Ministat*-Thermostaten (Peter Huber Kältemaschinenbau GmbH, Offenburg), das Magnetrührwerk sowie eine Schlauchpumpe für die automatischen Dosierungen. In der Messung wird eine Menge reinen Wassers vorgelegt. Die jeweilige Ermittlung der Oberflächenlage, die Messung, Temperaturregelung, Dosierung, Vermischung etc. und die Ergebnisdarstellung erfolgen vollautomatisch.

©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.

IMETER V.5.0 rev.48

automatic Report (6E6316M16312B), imeter/MSB, Augsburg

ID N° 273 - Surface Tension / CMC

Title:	**Polydocanol**
Remarks:	Vorlage 48,1g Wasser.
Determination:	**CMC-Measurement in 'Wasser'**
Result:	**$CMC_{24,98°C}$ = 0,0468 g/L, γ_{CMC} = 29 mN/m**

Report

Hinweis: ***Die Aktivierung der Option "ERLÄUTERUNGSTEXTE", die für diese Berichtsausgabe eingestellt ist,*** *bewirkt, dass der Bericht mit automatischen Kommentaren versehen wird. Die Option "BEARBEITUNGSHINWEISE" erzeugt Ausgaben für den Anwender/Prüfer, die auch auf nicht ausgegebene Informationen hinweisen. Deaktivieren Sie bitte diesen Schalter bei Erstellung von Kundenberichten. - Die Erklärungen sind formatiert wie dieser Text.*

• 1. ===== Vorbemerkungen ======

Eigenschaft und Methode: Die *Oberflächenspannung* ist die kohäsiv wirkende Kraft, die eine flüssige Phase zusammenhält und die zwischenmolekulare Anziehungskräfte ausdrückt. Die Einheit 'mN/m' (Kraft pro Länge bzw. 'mJ/m²', Arbeit pro Fläche) bedeutet eine reversible Energiemenge, die aufzuwenden ist, um 1 m² neue Oberfläche zu schaffen bzw. die freigesetzt wird, wenn Oberfläche (z.B. durch Vereinigung von Tröpfchen) verschwindet. Das Augenscheinliche der Eigenschaft Oberflächenspannung besteht in der mehr oder weniger leichten Verformbarkeit der flüssigen Oberfläche. Die hier zur Messung angewandte *Ringmethode* beruht auf Kraftmessung bei *Deformation der Oberfläche*: Ein waagerechter Drahtring wird in die Flüssigkeit getaucht und herausgehoben. Beim Herausziehen wächst die Zugkraft durch die angehobene Flüssigkeitsmenge und nimmt einen parabelförmigen Verlauf an. Entscheidend ist die im Parabelscheitel vorliegende Maximalkraft. Sie entspricht im Verhältnis zum Ringumfang der Oberflächenspannung. Als Gegenkraft wirkt unter der Fallbeschleunigung das gehobene Flüssigkeitsgewicht - mithin die Dichtedifferenz zwischen Probe und *Luft* bzw. dem gesättigten Dampf. Für den exakten Oberflächenspannungswert werden auf den Wert der Maximalkraft Korrekturfaktoren angewendet. Zur Behebung der systematischen Abweichung gibt es verschiedene Algorithmen, benannt nach ihren Entwicklern. Zu bevorzugen ist die Berechnung nach *Young-Laplace-Petzoldt* oder ggf. noch nach *Harkins & Jordan*, d.h. die Verwendung der klassischen Korrekturtabellen - auf der auch andere Algorithmen beruhen. Weiterhin zur Berechnung - um kleine Abweichungen zu korrigieren, die auf der Unvollkommenheit der Ringgeometrie beruhen - wird ein Kalibrierfaktor durch Justierung der Anzeige mittels einer Standardflüssigkeit (i.d.R. Wasser) eingesetzt. Das ausgewählte Berechnungsverfahren wird in diesem Bericht nebst aller Eingangsdaten angegeben. Dieser Bericht hat die Aufgabe *sämtliche* Informationen zur Verfügung zu stellen; die automatischen Interpretationen können jedoch ggf. mit atypischen Daten fehlerhafte Zusammenfassungen ergeben; daher stellen die in Tabellen niedergelegten Informationen das eigentliche und grundlegende Ergebnis dar.
Angewandtes Verfahren und Ergebnisberechnung: Im Messgefäß wird ein Lösemittel (Wasser) vorgelegt und die grenzflächenaktive Substanz (Tensid) oder eine Präparation wird zugefügt. Dabei wird ständig die Oberflächenspannung gemessen, die mit steigender Konzentration abfällt. - Die Messung ermittelt aus der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Dosis eine bestimmte kritische Konzentration, die 'CMC' (*kritische Mizellenkonzentration*), bei der unstetige Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Lösung die Änderung im Lösungsregiment anzeigen. Bei der CMC ist die molekulare Löslichkeitsgrenze erreicht und es bilden sich ab dieser Konzentration kugelförmige, kolloidale Binnenstrukturen in der Lösung, sog. Mizellen. Bei weiterer Konzentrationserhöhung verbleibt der Wert der Oberflächenspannung in der Regel bis zum mehrfachen der CMC auf vergleichbarem Niveau. Der CMC-Wert gilt als wichtigste Kennzahl eines Tensids. Er charakterisiert Wirkung bzw. Reinheit und gilt als *Konzentrationseinheit* für das Tensid oder die Zubereitung. Der Wert ist jedoch individuell vom Lösemittel abhängig, in dem die Bestimmung erfolgt.

Bearbeitungshinweis: *Da Freiheitsgrade zur Ausführung von Messungen überaus zahlreich sind, werden diese in der Regel genutzt, um die Abläufe auf Fragestellungen hin zu optimieren. Art, Präzision und Interpretierbarkeit der Ergebnisse werden durch die vielfältigen Bedingungen und Handhabungen des Messablaufs bestimmt. Diese sind im Messprogramm 'CMC-Polydocanol' aufgelistet und können - neben der hier erfolgenden, automatischen Datendeduktion - weiteren Aufschluss bieten.*

• 2. ===== Bestimmung der CMC =====

Die CMC, 0,0468 g/L bei der Temperatur 24,98 ±0,03°C, wurde automatisch über den Differenzenquotient Δγ/Δln(c) ermittelt. Aus seinem Werteverlauf wurde die CMC durch das Oberflächenspannungs-Minimum (*Nulldurchgang* von dγ/dln(c)) bestimmt.

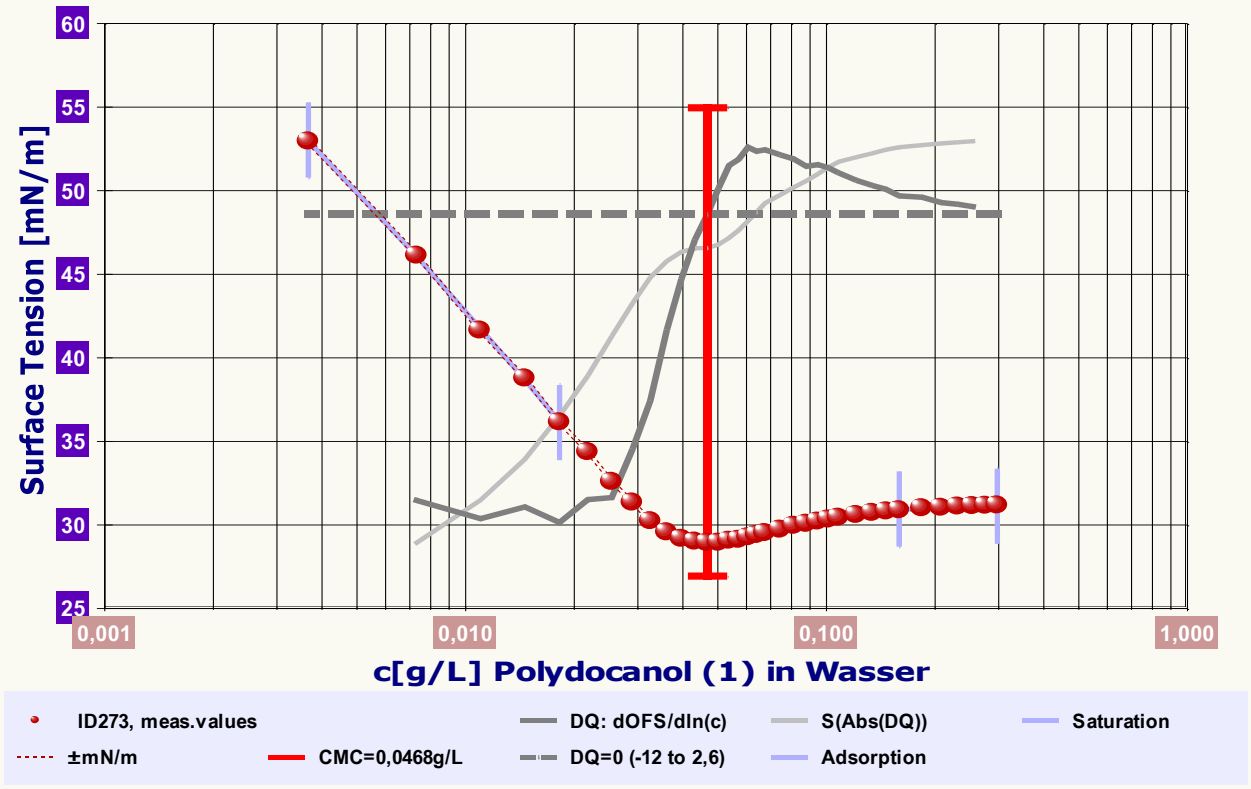
Charakteristische Werte von Oberflächenspannung und Konzentration:

- CMC	: 29 mN/m	0,0468 g/L	1,0	× CMC
- $C_{Max.}$	: 31,18 mN/m	0,297 g/L	6,36	× CMC
- $\gamma_{min.}$	: 28,94 mN/m	0,0467 g/L	0,997	× CMC

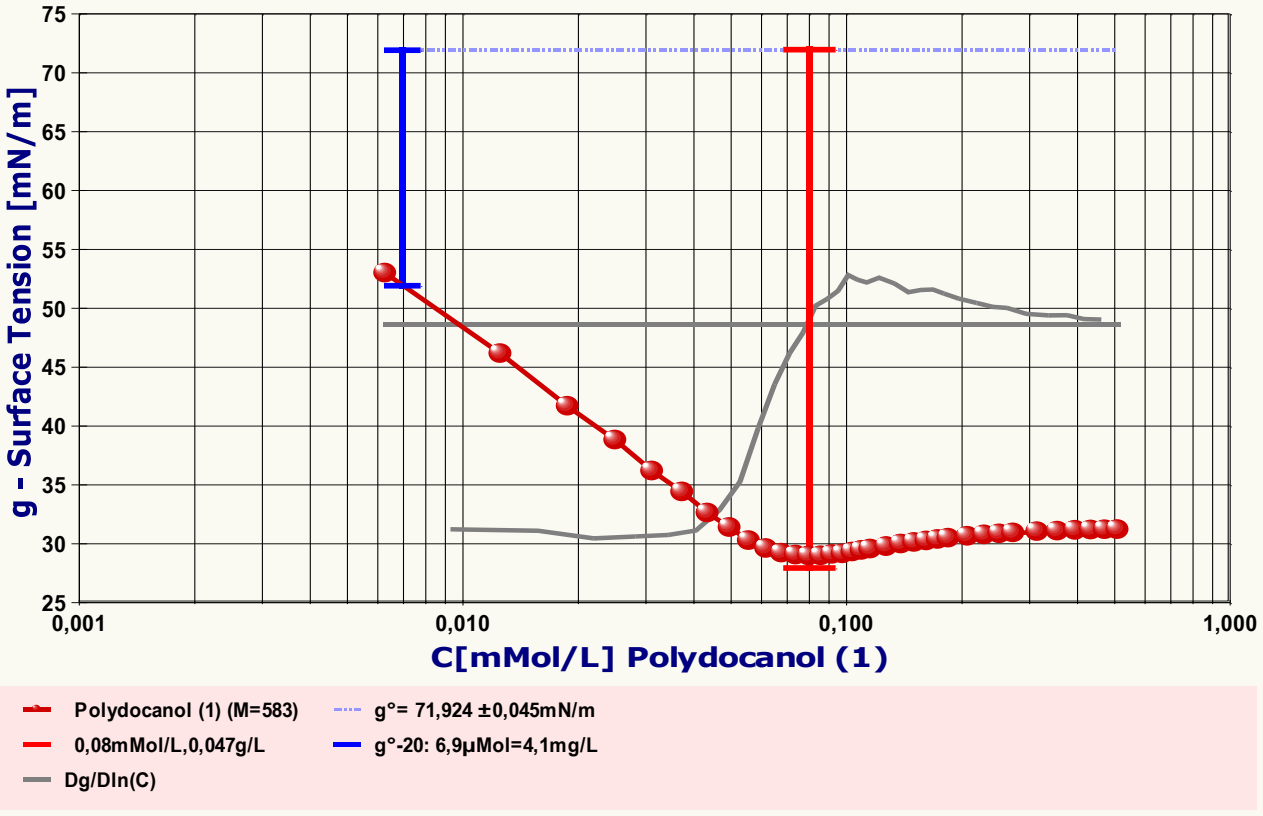
<u>Bewegungen, Stoffmengen & Konzentrationen</u>

Vorlage: <u>Wasser</u>, Masse 48,2 g, angegeben wurde der Wägewert 48,1 g, Volumen 48,34 cm³, Dichte 0,997053 g/cm³. Die Dichte bei 24,98°C wurde über den Datenbankeintrag 'Wasser' zur Temperatur ermittelt.
Zudosierung: <u>Polydocanol (1)</u>, 35 Zugaben.
Wirkstoffkonzentration 2,01104 ±0,025 g/L, Dichte 0,9989 g/cm³ als Festwert angegeben. Die Unsicherheit zur Konzentration ist explizit angegeben. Temperaturangaben zur Dosierung im Mittel der Ablesungen 24,97±0,02°C. Als gravimetrische Zugabe, automatische Dosierungen.
Mengenbilanz: Keine Entnahmen zur Laufzeit, zugefügte Mengen 8,38g (8,39cm³), finaler Inhalt der Messzelle oder Vorlage 56,58 g bzw. 56,73 ±0,34 cm³, am Ende in der Vorlage enthaltene Wirkstoffmenge: 16,8748 mg.
Konzentrationsbereich der Messung: <u>0,00367 bis 0,297 g/L</u>,
Endkonzentration: 0,2975 ±0,0003 g/L (= 6,36 × CMC). Angenommene Dichtezunahme durch die Dosierung, insgesamt 0,0003 g/cm³ (0,35‰).

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. - Der CMC-Wert wird durch Interpolation über die Werte oder deren Differenzenquotienten ermittelt; er fällt eher selten mit dem Minimalwert der Oberflächenspannung zusammen. Ein Unterschied von CMC und der Konzentration bei $\gamma_{min.}$ kann bei der Bestimmungsmethode auftreten. Die alternative CMC-Bestimmung verwendet den Wendepunkt von ΔΓ/Δc. In Ausnahmefällen - und wenn lediglich wenige Messwerte vorliegen - wird noch die traditionelle (bei nicht 100% reinen Tensiden sehr unsichere) Extrapolationsmethode angewandt.
<u>Bearbeitungshinweise:</u> *Die Verarbeitungskapazität der Auswertung ist erheblich, da zahllose Kombinationen von gravimetrischen, volumetrischen bzw. automatischen und manuellen Operationen bei verschiedenen Temperaturen mit wechselnden Konzentrationen, Wiederholungsmessungen und Auslassungen auftreten können! Es ergeben sich vielfältige logische Abhängigkeiten, die jedoch für ein einfaches Verfahren unnötig kompliziert ausgedrückt sind. Die Überprüfung der möglichst exakten Isothermie für diese Art der Messung sowie das dem Prüfstoff gerechte Verfahren (z.B. Wartezeiten bei sehr geringen Konzentrationen, Reifezeiten) wird von den Auswertealgorithmen zwar nicht bewertet, aber dargestellt. Eine durchgängig konsistente Formatierung der Zahlenwerte - d.h. die Ausgabe ausschließlich gültiger Stellen - wird nicht in allen Fällen geleistet. Referenzwerte aus der Datenbank werden beispielsweise mit allen dort angegebenen Stellen aufgeführt. Eine kosmetische <u>Nachbearbeitung</u> durch den Prüfer ist hier evtl. notwendig, <u>wenn der Bericht an externe Stellen weitergegeben werden soll</u>. Die CMC kann manuell festgelegt werden - drücken Sie dazu die 'Strg'-Taste zusammen mit dem Menüpunkt 'Messdaten berechnen'.*



*Das Diagramm **CMC-Chart** fasst das Ergebnis der Messung durch die Abbildung der Oberflächenspannung gegen die Konzentration zusammen. Die Kreismarken stellen die jeweiligen (Mittel-)Werte der Oberflächenspannung dar; die umgebenden feinen Linien bilden den Bereich der Messunsicherheit ab. Die dickere Linie markiert den relativen Verlauf des Differenzenquotienten; die waagerechte Linie stellt den Nullbezug der Differenzenquotienten dar; die ansteigende Linie bildet die Summenfunktion von Γ ab. Der senkrechte Balken markiert die CMC. Die beiden am Anfang und Ende mit senkrechten Strichen eingezeichneten Geraden zeigen den Verlauf der Adsorptions- bzw. Sättigungsbereiche, deren Gleichungen und Konzentrationsspannweiten angegeben werden können.*



*Das Diagramm **CMC-Plot / Molar2** stellt neben dem Verlauf der Oberflächenspannung und des Differenzenquotienten noch die Gleichgewichtsgeschwindigkeit ('v') und den Kontaktwinkel ('Q') mit Bezug auf die molare Konzentration dar. Der Anfangswert der Oberflächenspannung ist als waagerechte, gestichelte Linie (blau) eingezeichnet (g°); In der Legende des Diagramms sind die entsprechenden Eckwerte ausgegeben - die Skalierung von v und Q ist nicht auf die Y-Achse zu beziehen. der Ausgangswert von v und Q vor der Dosierung ist jeweils in Form dreier waagerechter Linien gezeichnet (v°, Q°). Diese geben Mittelwert und Standardabweichung aus der Bestimmung vor dem Dosierbeginn an - der Verlauf des dick gezeichneten Graphen in gleicher Farbe stellt die Entwicklung der Größe im Konzentrationsverlauf dar. Neben der Indikation der CMC als senkrechter Strich, zeigt die blaue Bake die 'Effizienz' an (g°-20). Das ist diejenige Tensidkonzentration, die den Ausgangswert um 20 Einheiten reduziert ('Rosen's Efficiency').*

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

Die erste Datenzeile der Tabelle enthält mit "-2,9 (5)" und "γ° 71,92 mN/m" die Angabe über den Ausgangswert der Oberflächenspannung. Die Einträge bedeuten, dass der Ausgangswert der Mittelwert aus fünf Einzelmessungen ist und im Mittel 2,9 Minuten vor der ersten Dosierung in der Messung bestimmt wurde. Die Zeile 2. bedeutet den Vorgang einer Dosierung; 0,0882 Gramm der Lösung (rel. Unsicherheit 1,1%) wurden 6,7 Minuten nach Start der Messung hinzugefügt usw. Art und Zustandekommen der γ-Messwerte wird in den weiter unten folgenden Tabellen detailliert beschrieben.

N°	Δm	u_m%	$t_{\Delta c}$	Δt_γ	$\bar{\gamma}$	c	u_c%	m/m
1.	---	---	---	-2,9 (5)	71,92	0	0	<48,34cm³>
2.	0,0882	1,1%	6,7	1,4	52,96	0,00367	1,0%	3,7ppm
3.	0,0882	1,1%	8,3	1,4	46,13	0,00732	0,73%	7,3ppm
4.	0,0882	1,1%	9,9	1,4	41,65	0,01096	0,60%	11ppm
5.	0,0882	1,1%	11,4	1,4	38,78	0,01459	0,52%	15ppm
6.	0,0882	1,1%	12,9	1,4	36,16	0,01821	4,7‰	18ppm
7.	0,0882	1,1%	14,4	1,4	34,38	0,02181	4,3‰	22ppm
8.	0,0882	1,1%	15,9	1,4	32,60	0,0254	3,9‰	25ppm
9.	0,0882	1,1%	17,4	1,4	31,36	0,0290	3,7‰	29ppm
10.	0,0882	1,1%	18,9	1,3	30,24	0,0325	3,5‰	33ppm
11.	0,0882	1,1%	20,4	1,3	29,57	0,0361	3,3‰	36ppm
12.	0,0882	1,1%	21,9	1,3	29,19	0,0396	3,2‰	40ppm
13.	0,0882	1,1%	23,3	1,3	29,02	0,0432	3,0‰	43ppm
14.	0,0882	1,1%	24,8	1,3	28,94	0,0467	2,9‰	47ppm
15.	0,0882	1,1%	26,3	1,3	28,95	0,0502	2,8‰	50ppm
16.	0,0882	1,1%	27,8	1,4	29,07	0,0537	2,7‰	54ppm
17.	0,0882	1,1%	29,3	1,3	29,12	0,0571	2,6‰	57ppm
18.	0,0882	1,1%	30,7	1,3	29,28	0,0606	2,6‰	61ppm
19.	0,0882	1,1%	32,2	1,3	29,41	0,0640	2,5‰	64ppm
20.	0,0882	1,1%	33,7	1,3	29,52	0,0675	2,4‰	68ppm
21.	0,1765	0,57%	35,2	1,3	29,73	0,0743	2,2‰	75ppm
22.	0,1765	0,57%	36,7	1,4	29,96	0,0811	2,1‰	81ppm
23.	0,1765	0,57%	38,2	1,3	30,09	0,0879	2,0‰	88ppm
24.	0,1765	0,57%	39,7	1,3	30,22	0,0946	1,9‰	95ppm
25.	0,1765	0,57%	41,3	1,3	30,34	0,1012	1,8‰	0,10‰
26.	0,1765	0,57%	42,7	1,3	30,45	0,1078	1,7‰	0,11‰
27.	0,3529	0,71%	44,3	1,4	30,61	0,1209	1,6‰	0,12‰
28.	0,3529	0,71%	45,9	1,4	30,74	0,1338	1,5‰	0,13‰
29.	0,3529	0,71%	47,6	1,4	30,82	0,1465	1,5‰	0,15‰
30.	0,3529	0,71%	49,2	1,4	30,89	0,1590	1,4‰	0,16‰
31.	0,7058	0,71%	50,9	1,6	31,02	0,1836	1,3‰	0,18‰
32.	0,7058	0,71%	52,8	1,6	31,04	0,2076	1,2‰	0,21‰
33.	0,7058	0,71%	54,7	1,5	31,12	0,2309	1,1‰	0,23‰
34.	0,7058	0,71%	56,4	1,5	31,14	0,2537	1,1‰	0,25‰
35.	0,7058	0,71%	58,2	1,6	31,17	0,2758	1,0‰	0,28‰
36.	0,7058	0,71%	60,0	1,6	31,18	0,2975	0,96‰	0,30‰

*Die Spalten der Tabelle zeigen von links nach rechts die folgenden Inhalte: (1. N°) ist die Zeilennummer, (2. Δm) 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. Δt_γ) gibt die Dauer in Minuten zwischen dem Dosierzeitpunkt und dem nachfolgendem Messwert an. In der Spalte (6.`γ) wird der gemessene (Mittel-)Wert der Oberflächenspannung in der Einheit [mN/m] angegeben; weiter, die ideale Konzentration (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. ±%), 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. 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)** an.*

***Besonderheiten:** Spalte 5 Δt_γ, 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. - `γ 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.*

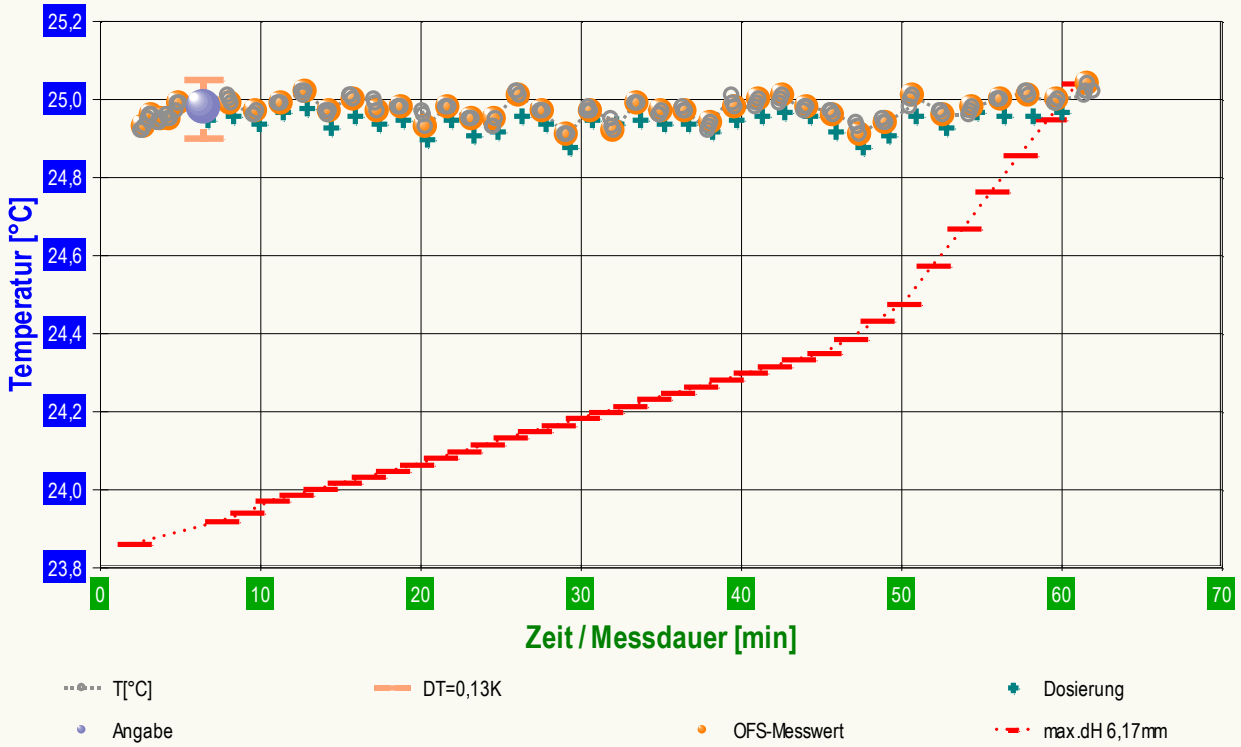
***Bearbeitungshinweis:** Die Art der Zeitangabe ist so gestaltet, damit es einfach wird, ablesen zu können, ob eine 'korrekte' Zeitspanne zwischen Dosierung und Messung eingehalten wurde. Aus den Datentabellen können Informationen gewonnen werden, die nicht im Schema ausgewertet werden. Die Zahlenkolonnen in den Tabellen sind durch TAB-Zeichen separiert. So können Sie die Tabellen einfach über die Zwischenablage kopieren und z.B. in Excel einfügen und dort Weiterbearbeiten. Die nicht- tabellierten Daten in den Diagrammen können Sie über den Grafik-Editor in die Zwischenablage kopieren, wobei die jeweiligen Spaltentitel ebenfalls enthalten sind. -- Bitte bei genauer Untersuchung der Ergebnisse zu beachten: Als 'Gewicht' gegebene Vorlage-, Dosier- oder Entnahmemengen werden bei der Bilanzierung durchweg in 'Wahre-Massen' (OIML) umgerechnet.*

Einzelheiten über die Messung der Oberflächenspannung

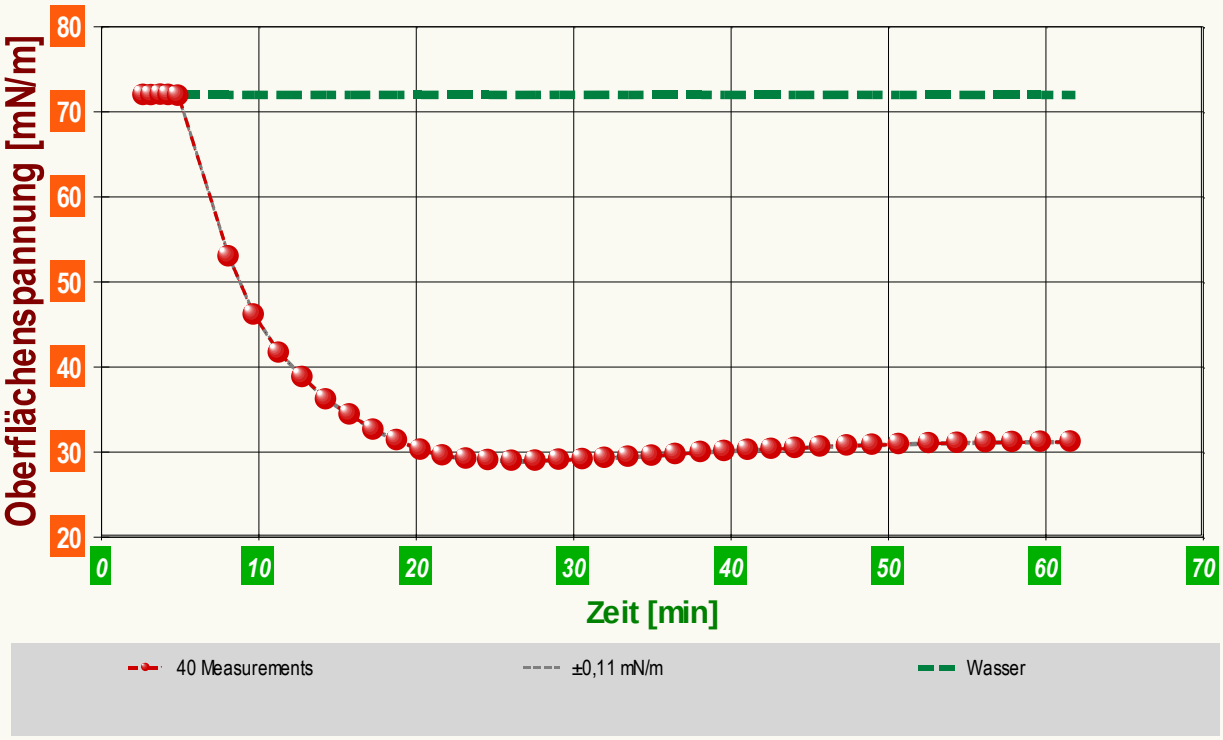
• 3. ===== Übersicht, Temperatur ======

Die Oberflächenspannung wurde 40 Mal gemessen, Nettodauer des Messablaufs eine Stunde; Temperaturverlauf im gesamten Zeitraum nicht immer isotherm bei 24,98°C. Die Streuung als rel. Standardabweichung der den Messwerten zugeordneten Temperatur beträgt 1,2‰ (Mittelw.: 24,98±0,03°C)

Die Angabe des 'Temperaturverlaufs' stellt die während der Messung registrierten Temperaturwerte dar (Maximalwert: 25,04°C, Minimalwert: 24,91°C). Dem hingegen bezieht sich die 'Streuung' auf den Verlauf der Temperatur zu Zeitpunkten der Messwerte.



Im Diagramm "Temperatur- u. Ereignisprofil" wird eine Übersicht zum zeitlichen Verlauf der Vorgänge und der jeweils aufgezeichneten Temperatur gezeigt. Die Zeitachse beginnt mit dem Startzeitpunkt dieser Messung. -- Die Bedeutung der eingezeichneten Symbole: Die Kreismarkierungen zeigen die einzelnen Temperaturmesswerte an, die kugelförmigen Marken stehen für Zeitpunkt und Temperaturzuordnung jeweiliger Messwerte der Oberflächenspannung. Eine kugelförmige Markierung gibt den Zeit/Temperatur-Angabewert der Messung an. Waagerechte Striche geben den relativen Verlauf des Flüssigkeitspegels (Niveauhöhe) im Messgefäß an. Dieser wurde durch jeweilige Bezugshöhenbestimmungen 36 Mal durch das Messprogramm ermittelt. Der größte Niveauhöhenunterschied beträgt 6,174 mm. Diese zusätzliche Auswertung ermöglicht, Niveauveränderungen z.B. durch Dosierungen, Verdunstung, Absorption, Temperaturänderungen oder Entspannung des Randwinkels am Gefäß anzuzeigen. - Die '+'-Zeichen markieren jeweilige Dosier- und Entnahme-Zeitpunkte mit relativer Temperatur des dosierten Stoffes.

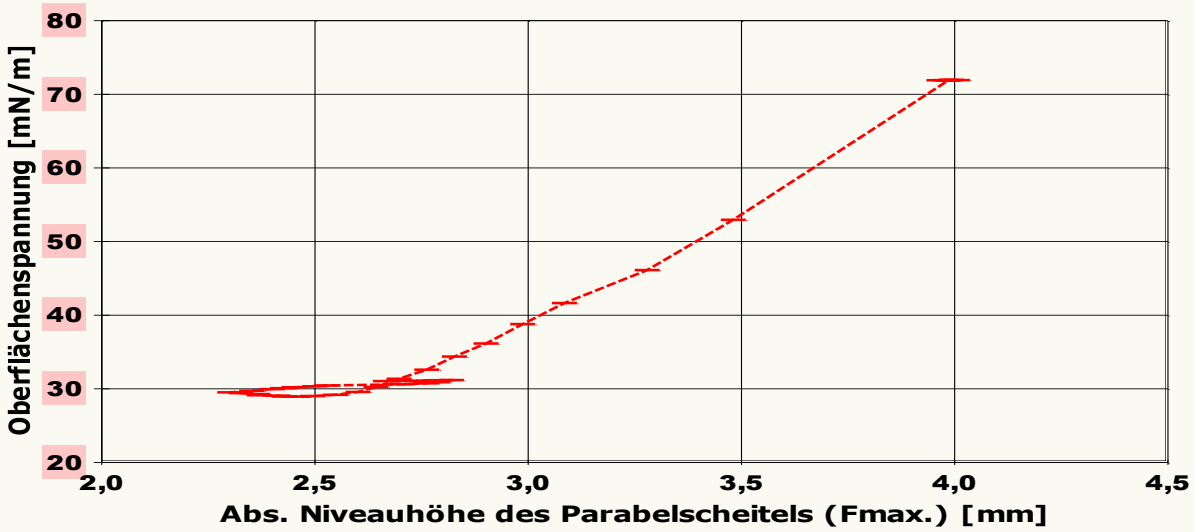


Im Diagramm "Zeit-Abhängigkeit" sind die einzelnen Messwerte als Kreissymbole in der zeitlichen Reihenfolge eingetragen. Um die Messwerte ist der Unsicherheitsbereich eingezeichnet.

Neben Lamellenhöhe und Alter der Flüssigkeitslamelle im Parabelmaximum listet die Tabelle zu jedem Messwert Zeitpunkt, Temperatur, Oberflächenspannung und die Dichtedifferenz der Phasen auf:

N°	*t* [min]	*T*[°C]	*γ*[mN/m]	*H*[mm]	$\tau_{rel.}$[s]	*Δρ*[g/cm³]
1.	2,7	24,93	71,94	3,98	3,1	0,9959
2.	3,2	24,96	71,92	3,96	3,0	0,9959
3.	3,8	24,95	71,97	3,99	3,1	0,9959
4.	4,3	24,95	71,94	4,01	3,2	0,9959
5.	4,9	24,99	71,85	3,98	3,1	0,9959
6.	8,1	24,99	52,96	3,48	3,5	0,9959
7.	9,7	24,97	46,13	3,28	3,8	0,9959
8.	11,3	24,99	41,65	3,09	4,1	0,9959
9.	12,8	25,02	38,78	2,99	3,8	0,9959
10.	14,3	24,97	36,16	2,90	4,5	0,9959
11.	15,8	25,00	34,38	2,83	4,2	0,9959
12.	17,3	24,97	32,60	2,76	3,9	0,9959
13.	18,8	24,98	31,36	2,70	3,7	0,9959
14.	20,3	24,93	30,24	2,64	3,4	0,9959
15.	21,7	24,98	29,57	2,60	4,1	0,9959
16.	23,2	24,95	29,19	2,55	4,1	0,9959
17.	24,6	24,95	29,02	2,49	3,8	0,9959
18.	26,1	25,01	28,94	2,46	3,6	0,9959
19.	27,6	24,97	28,95	2,43	3,5	0,9959
20.	29,1	24,91	29,07	2,41	3,4	0,9960
21.	30,6	24,97	29,12	2,37	4,3	0,9960
22.	32,0	24,92	29,28	2,37	4,2	0,9960
23.	33,5	24,99	29,41	2,33	4,0	0,9960
24.	35,0	24,97	29,52	2,30	3,7	0,9960
25.	36,5	24,97	29,73	2,35	4,1	0,9960
26.	38,1	24,94	29,96	2,40	4,3	0,9960
27.	39,6	24,98	30,09	2,42	3,4	0,9960
28.	41,1	25,00	30,22	2,45	3,5	0,9960
29.	42,6	25,01	30,34	2,50	3,7	0,9960
30.	44,1	24,98	30,45	2,53	3,9	0,9960
31.	45,7	24,96	30,61	2,70	3,7	0,9960
32.	47,4	24,91	30,74	2,76	4,0	0,9960
33.	49,0	24,94	30,82	2,76	4,0	0,9960
34.	50,7	25,01	30,89	2,79	4,1	0,9960
35.	52,6	24,96	31,02	2,77	4,0	0,9961
36.	54,4	24,98	31,04	2,67	4,0	0,9961
37.	56,2	25,00	31,12	2,77	4,0	0,9961
38.	57,9	25,01	31,14	2,78	4,1	0,9961
39.	59,7	25,00	31,17	2,80	4,2	0,9962
40.	61,6	25,04	31,18	2,82	4,3	0,9962

*In der Tabelle wird mit **t** der Zeitpunkt mit zugehöriger Temperatur **T** für die gemessene Oberflächenspannung **γ** angegeben sowie mit **H** die Höhe der Flüssigkeitslamelle, mit $\tau_{rel.}$ das Alter der Flüssigkeitslamelle beim Messwert der Maximalkraft und mit **Δρ** der Wert der Dichte abzüglich der Luftdichte (ggf. zur Temperatur).*



*Das Chart "Lamellenhöhe" stellt die Oberflächenspannung in einen Zusammenhang mit der 'Lamellenhöhe' im Punkt der maximalen Kraft. Die Abhängigkeit ist in der Regel proportional. Größere Streuungen zeigen eine unruhige Umgebung oder ungeeignete Ermittlungseinstellungen der Grenzflächenlage an; systematische Änderungen deuten auf Effekte wie die Bildung einer 'Oberflächenhaut' hin. **Bearbeitungshinweis** Es ist zu beachten, dass die Nullniveaulage von oben als auch von unten kommend (als auch willkürlich) im Messprogramm bestimmt werden kann. Vergleiche also nur bei gleichem Modus!*

• 4. ===== Auswertungsverfahren & Messkörper ======

Berechnung: Harkins & Jordan (Originaltabellen).
Messring: Ring N°1, mittlerer Ringradius R =9,54 mm, Drahtradius r =0,185 mm, Korrekturfaktor 1,0021. linearer Ausdehnungskoeffizient α =8,9·10^{-6}K^{-1}, Innendurchmesser des Messgefäßes D =43 mm.
Zur Vorlagensubstanz: Dichte ρ =0,997053 g/cm³ (bei 24,98°C); die Dichtedifferenz $\Delta\rho$ wird zur jeweiligen Temperatur mit der Referenzfunktion berechnet, wobei das Mischungsverhältnis der Komponenten und die sich daraus ergebende Dichte - idealer Mischungen - ebenfalls berücksichtigt ist.

*Die geometrischen Angaben zum Messkörper beziehen sich auf 25°C; nur die wiedergegebenen Messkörperdaten werden in der Berechnung eingesetzt. Für einen Wertevergleich zu Resultaten der einfacheren Behelfsrechnungen (z.B. Zuidema & Waters) kann der entsprechende Algorithmus eingestellt werden. Von der Flüssigkeitsdichte wird stets die zur Messung angegebene Dichte der Luft abgezogen. Die Berechnung der jeweiligen Dichte ρ erfolgte aus den vorhandenen Referenzdaten (Wasser) automatisch. Für die Dichte wird die Gleichung '**ρ** [g/cm³]= (6.5592063E-05·[°C]^5 - 1.1225639E-02·[°C]^4+1.0026530·[°C]^3-90.968893·[°C]^2 + 679.48991·[°C] + 9998425.9)/1E7' verwendet. **Bearbeitungshinweis**: Wenn dies nicht gewünscht ist, also mit einem Festwert gerechnet werden soll, wäre 'Wasser' z.B. in 'Wasser-Lot. xyz' umzubenennen und im Datenblatt ein entsprechender Wert anzugeben. Die Dichteänderung mit der Dosierung wird auf der Basis idealer Mischungen berechnet. Sollte mit den Dosierschritten die automatische Dichteberechnung der Mischung nicht erfolgen, sind die Zugaben als 'unlöslicher Stoff' zu kennzeichnen. .*

Die Tabelle unten gibt zusätzliche Daten zur Berechnung und Klassifikation der einzelnen Messwerte an.

N°	$F_{max.}$[mN]	$F_{bz.}$[mN]	f_k	v_z[mm·s^{-1}]	⊗[mm]	$t_{⊗}$[s]	ΩK
1.	9,1009	-0,0765	0,9377 h	0,203	-	-	¹pD
2.	9,0999	-0,0755	0,9377 h	0,203	-	-	¹pD
3.	9,0966	-0,0843	0,9378 h	0,203	-	-	¹pD
4.	9,0949	-0,0824	0,9377 h	0,203	-	-	¹pD
5.	9,0900	-0,0775	0,9376 h	0,203	-	-	¹pD
6.	6,8453	-0,0647	0,9170 h	0,203	-	-	¹pD
7.	6,0143	-0,0618	0,9082 h	0,203	-	-	¹pD
8.	5,4728	-0,0569	0,9011 h	0,203	-	-	¹pD
9.	5,1221	-0,0530	0,8965 h	0,203	-	-	¹pD
10.	4,7976	-0,0510	0,8921 h	0,203	-	-	¹pD
11.	4,5774	-0,0500	0,8888 h	0,203	-	-	¹pD
12.	4,3526	-0,0490	0,8859 h	0,203	-	-	¹pD
13.	4,1994	-0,0481	0,8832 h	0,203	-	-	¹pD
14.	4,0590	-0,0471	0,8811 h	0,203	-	-	¹pD
15.	3,9757	-0,0451	0,8799 h	0,203	-	-	¹pD
16.	3,9278	-0,0432	0,8793 h	0,203	-	-	¹pD
17.	3,9069	-0,0422	0,8790 h	0,203	-	-	¹pD
18.	3,8991	-0,0402	0,8789 h	0,203	-	-	¹pD
19.	3,9025	-0,0382	0,8789 h	0,203	-	-	¹pD
20.	3,9188	-0,0373	0,8791 h	0,203	-	-	¹pD
21.	3,9276	-0,0353	0,8792 h	0,203	-	-	¹pD
22.	3,9484	-0,0343	0,8794 h	0,203	-	-	¹pD
23.	3,9659	-0,0343	0,8796 h	0,203	-	-	¹pD
24.	3,9822	-0,0324	0,8798 h	0,203	-	-	¹pD
25.	4,0102	-0,0314	0,8801 h	0,203	-	-	¹pD
26.	4,0392	-0,0314	0,8806 h	0,203	-	-	¹pD
27.	4,0572	-0,0294	0,8808 h	0,203	-	-	¹pD
28.	4,0733	-0,0294	0,8811 h	0,203	-	-	¹pD
29.	4,0899	-0,0284	0,8813 h	0,203	-	-	¹pD
30.	4,1060	-0,0265	0,8815 h	0,203	-	-	¹pD
31.	4,1263	-0,0265	0,8818 h	0,203	-	-	¹pD
32.	4,1433	-0,0255	0,8821 h	0,203	-	-	¹pD
33.	4,1544	-0,0255	0,8822 h	0,203	-	-	¹pD
34.	4,1652	-0,0235	0,8823 h	0,203	-	-	¹pD
35.	4,1815	-0,0226	0,8826 h	0,203	-	-	¹pD
36.	4,1873	-0,0206	0,8826 h	0,203	-	-	¹pD
37.	4,1956	-0,0216	0,8828 h	0,203	-	-	¹pD
38.	4,2007	-0,0196	0,8828 h	0,203	-	-	¹pD
39.	4,2048	-0,0186	0,8828 h	0,203	-	-	¹pD
40.	4,2078	-0,0177	0,8829 h	0,203	-	-	¹pD

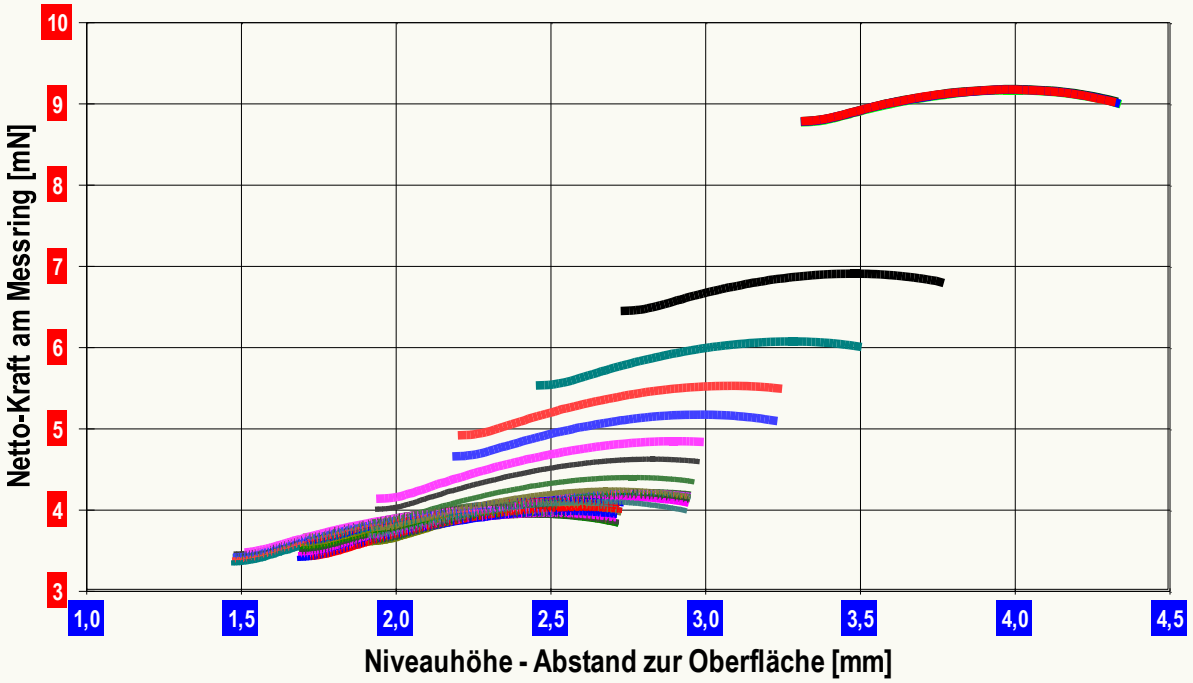
*Zur Tabelle: **$F_{max.}$** gibt den der Berechnung zu Grunde liegenden, korrigierten Messwert der Maximalkraft an. Der Bezugswert **F_{bz}** wird ebenfalls angegeben und (ggf.) berechnet, indem der Bezugskraft-Messwert zeitlich vor der Messkurve um die Auftriebskraft und die Kontaktwinkel an den Haltestäben korrigiert wird. Der Korrekturfaktor **f_k**, mit welchem aus der Nettokraft die Oberflächenspannung berechnet wird, kann nach verschiedenen Algorithmen gebildet werden. Die Herkunft des Faktors **f_k** wird durch angehängte Zeichen markiert: **h** steht für (interpolierte) Werte aus den original Harkins und Jordan Tabellen ('‡' zeigt nicht interpolierbare Randlagen in der Tabelle an), **f** steht für die Tabellen nach Fox und Chrisman, **z** für Zuidema und Waters, **p** steht für den Petzoldt'schen IMETER-Iterationsalgorithmus, die korrekteste Berechung, sowie **w** für die unkorrigierte 'F/2U'-Berechnung des Näherungswertes. Mit **v_z** wird die Abzugsgeschwindigkeit angegeben, also die Geschwindigkeit, mit der Ring und Flüssigkeitsoberfläche zur Messung auseinander bewegt wurden. Falls während des Lamellenauszugs ein Bruch der Flüssigkeitslamelle auftrat, gibt **⊗** die Bruchhöhe und **$t_{⊗}$** dafür den relativen Zeitpunkt an.*

*Die Angabe **ΩK** ist das Klassifizierungskennzeichen der Messkurve: '¹' steht für eine Messkurve mit wenigen Sekunden zuvor frisch ermittelter*

Bezugskraft; bei '²' wurde die Bezugskraft übernommen; '³' bedeutet ohne Bezugskraft (tariert); 'k' bezeichnet vollständige Kurvenzüge, 'p' Teilkurven, 's' Einzelpunkt, 'r' Sonderformen; 'D' steht für dynamische Messkurven, 'S' für statische Mehrpunkt- oder 'M' Einzelpunktmessungen. Ein '×' wird angehängt, wenn der Messwert unsicher ist und aus nicht-idealen Messkurven ermittelt wurde, z.B. bei verzerrter Parabelform.

……

*DIN 53914 - zur Bestimmung der Oberflächenspannung - fordert für den Prüfbericht den Hinweis auf die Norm und einen Teil der hier gegebenen Angaben. Mit dem Hinweis auf den durchgängigen Einsatz des **Absolutverfahrens** gilt auch Konformität mit ASTM D 1331 und ISO 6889. Zusätzliche Angaben zu Art, Zubereitung und Alter der Probe sollten - für einen normgerechten Prüfbericht - über das Bemerkungsfeld des Datenblattes oder über die Kommentierfunktion (auch nach der Messung) dem Bericht beigefügt sein.*



Im Diagramm "Messkurve(n)" werden die zu Grunde liegenden Messwerte als 'Messkraft' gegen 'Oberflächenabstand' dargestellt. Für die 40 Messkurven wird der korrigierte Sachverhalt bezüglich Kraft und Abstand von Ring und Flüssigkeitsoberfläche abgebildet. Qualität und Korrektheit zeichnen sich anhand glatter Kurvenzüge ab.

……

***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 (s^2) 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.*
***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 verifizierbar 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 273, Datenbank imeter-Beispiele) 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 createtd by execution of the IMPro ***"CMC-Polydocanol"***, type 1/40. Die Messung wurde programmgemäß ausgeführt.

……

Prüfmittel

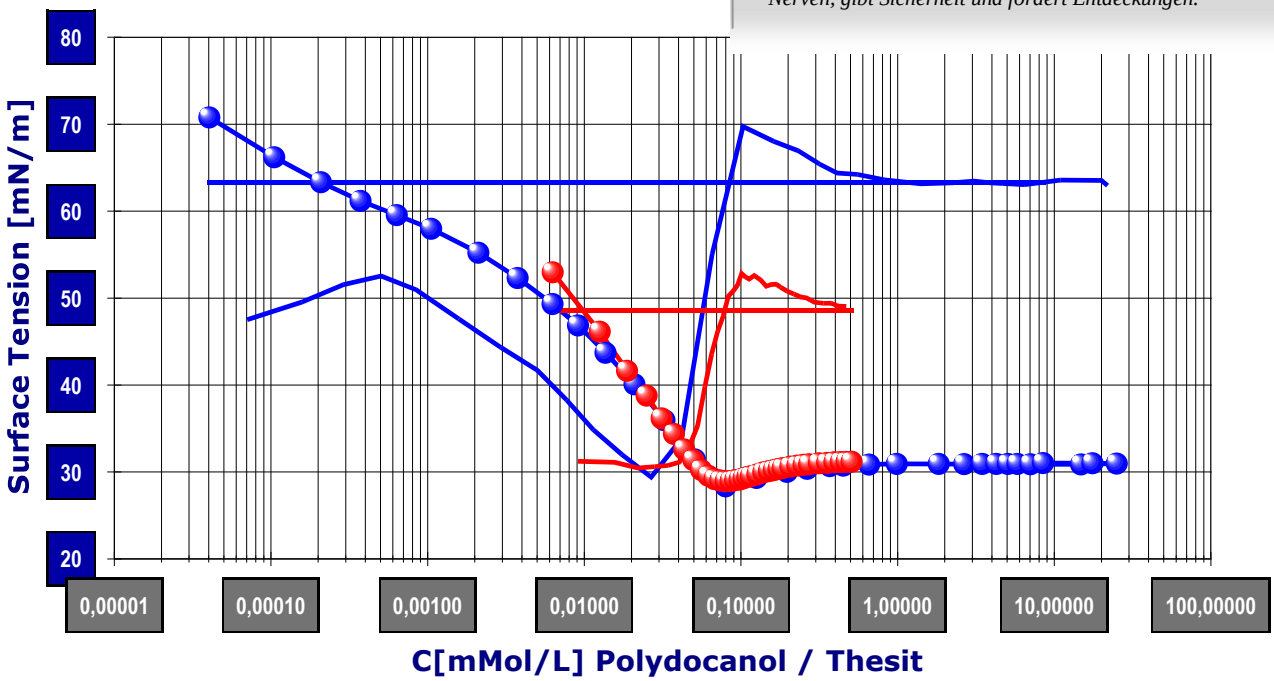
Die Kraftmesseinrichtung (WZ224-CW) wurde zuletzt 50 Sekunden nach dem Beginn dieser Messung von imeter justiert.
IMETER ID16405542: Systemdaten: Auflösung des Wägesystems 0,1 mg, Messunsicherheit*) 0,2 mg, Dichte der Justiermasse*) 8,000 g/cm³, Luftdichte*) 1,2 kg/m³; Umrechnungen von Masse nach Kraft mit dem Wert 9,80769 m/sec² für die Fallbeschleunigung*). Die Messauflösung der

Temperaturmessung beträgt 0,01 K, die Unsicherheit*) 0,03 K. Akquisitions-Softwareversion IMETER 4.1.100, LizenzN° *3037-4759*, Windows 5.1- Betriebssystem auf PC Ser.N°143431694 (C, iTop).

*): *Die gekennzeichneten Angaben der Systemdaten können nachträglich angepasst werden - etwa um individuelle Messunsicherheiten durch den Messaufbau wirksam werden zu lassen. Änderungen auch an diesen Daten werden im Audit-Log protokolliert und können zurückgenommen werden.*

„Der automatische Bericht präsentiert die Datenlage und führt 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.



273,9207

Das Diagramm zeigt für zwei Messungen an Polydocanolproben,, die unter verschiedenen Randbedingungen gemessen wurden, den Verlauf der Oberflächenspannungswerte und des *Differenzenquotient* ($\Delta\gamma/\Delta\ln(C)$) gegen die Konzentration in molarer Projektion. Der Differenzenquotient zeigt sich als geeigneter Indikator für die CMC; viel genauer und eindeutiger als die klassische Interpolationsmethode. Nulldurchgang (γ-Minimumwert) und mehr noch der Wendepunkt, der eine Änderung des Regimes anzeigt, sind Konzentrationsmarken, die sich zur Qualitätssicherung von Tensiden und Formulierungen eignen.

IMETER

Messtechnik - nachhaltig zusammengefasst

Intelligenter messen.

- *Feststoff- und Flüssigkeitsdichte, Ausdehungskoeffs.*
- *Grenz-, Oberflächenspannung und ~Energie*
- *Viskosität, Rheologie, Konsistenz, Textur*
- *(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

Probieren Sie's einfach!