



Dichtemessung zur Gehaltsbestimmung

Dichte einer Essigsäure gemessen bei 25°C. Zuordnung der Abweichung als Wasser

Die Dichte von Essigsäure – eine frisch geöffnete „Acetic acid, minimum 99%“ (Sigma-Aldrich) – wurde hier geprüft. Die Abweichung zum Referenzwert wird als Wassergehalt ausgewiesen. Um diesen genau angeben zu können, ist der Mischungskoeffizient angegeben, der später an dieser Probe durch Zudosierung von Wasser bestimmt wurde.

Auf für Messgeräte unübliche Feinheiten und den Komfort der Auswertung sei auf folgende Umstände hingewiesen, die insbesondere die Sicherheit der Messung erhöhen. (A) Es werden fünf unabhängige Messwerte aufgezeichnet: d.h. wenn Störungen auftreten Gasblasen anhaften oder aufsteigen („Schaum“), etwas sedimentiert, ein Temperatursgleich von Probe und Messkörper nicht stattgefunden hätte etc., dann würden die Einzelwerte streuen. (B) Mittelwerte erhöhen die statistische Sicherheit. (C) Die Messunsicherheit wird selbsttätig eingeschätzt, indem insbesondere die Genauigkeit der Temperaturmessung mit der Wärmedehnung von Essigsäure abgeglichen wird. (D) Die Wägezelle wurde in der Messung automatisch justiert. (E) Es wurde ein technisches Messverfahren ohne systematischen Fehler angewendet. (F) Nur wenige Handgriffe des Anwenders und Angaben in der Software waren notwendig und führten zu einem komplett dokumentierten Ergebnis.

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 (können bzw. müssen). Variabel sind nicht nur die Messdaten - sondern auch Umstände und Abläufe und die Eigenschaften der Normale. Dazu passend verfügt **imeter** einerseits über eine Modelliersprache, um Mess- bzw. Steuerungsverfahren zu gestalten („was soll der Fall sein“) und andererseits über analytische Fähigkeiten, um zu bewerten, was der Fall ist und um darüber in Berichten Rückkopplung zu geben. - **imeter** befreit sehr viel kostbare Arbeitszeit, indem nicht nur das Messen/Steuern/Regeln sondern auch die beurteilungsreife Darstellung automatisiert ist.

Die Formatierungsvorgaben des Berichts bestimmen Art und Umfang der Informationsdarstellung. - Anhand eines vollständigen Berichts wird der Anwender (der Kunde oder wir) in die Lage versetzt, Plausibilität und Validität einer Messung detailliert zu überprüfen.

*Der **imeter**-Prüfbericht auf den folgenden Seiten enthält also Elemente, wie automatische Erläuterungen, auf deren Ausgabe man in der Routine natürlich verzichtet (und die leider wortreich den Fluss der Informationen bzw. das Layout beeinträchtigen).*

automatischer Bericht (6CC86FM16312B), imeter/MSB, Augsburg am 16.05.06

ID N° 233 - Fluid Dichte & Reinheit

ausgeführt am Montag, 08 Mai 2006, von imeter

 Titel: **Essigsäure/Wasser**

Bemerkung:

Konzentrationsabhängigkeit Essigsäure.

 Ergebnis: $\rho_{24,97^\circ\text{C}} = 1,04366\text{g}\cdot\text{cm}^{-3} \sim c [\text{m}/\text{m}] = 99,572\% \text{ Essigsäure}$

Bericht

Die Textangaben im Berichtskopfes, oberhalb, werden aus den Einträgen im 'Titel-' und 'Bemerkungsfeld' des Datenblattes gebildet. Das Hauptresultat wird angegeben - und in der ersten Zeile - der Authentifizierungscode zu Messung und Ergebnis.

***Hinweis:** Die Aktivierung der Option "ERLÄUTERUNGSTEXTE", die für diese Berichtsausgabe eingestellt ist, bewirkt, dass der Bericht selbst und erklärungsbedürftige Elemente darin mit Erläuterungen versehen werden, Bearbeitungshinweise für den Anwender werden zusätzlich ausgegeben, außerdem wird auf ggf. unterdrückte Informationen hingewiesen. Die zugehörigen Erklärungen sind formatiert wie dieser Text.*

• Vergleichsanalyse zu Essigsäure

	Referenzwert	Messung	Abweichung absolut	relativ	Signifikanz
ρ	1,0429	1,0437	+0,0008g·cm ⁻³	0,8‰	24

Referenz "Essigsäure", Bezugstemperatur = 24,97°C. Zum Datenvergleich wurde das genauere Messergebnis auf die Präzision der Referenzangabe um eine Stelle gekappt.

Der Ergebnisvergleich mit den Angaben, die in der Referenzdatenbank zu 'ESSIGSÄURE' gefunden werden, stellt die Werteübereinstimmung unabhängig von der Temperatur dar. Der Unterschied wird als absolute Differenz "Probenwert Minus Referenzwert" und als relative Abweichung angegeben. Das Symbol ρ steht für die Messgröße; mit "Signifikanz" wird ausgedrückt, um wieviele Male die absolute Unsicherheit größer ist, als der Unterschied von Mess- und Referenzwert.

• Reinheit

		% m/m	% v/v
Essigsäure	:	99,572	99,552
Wasser	:	0,428	0,448

Die Gehaltsbestimmung basiert auf vorliegenden Datenbankeinträgen und der Angabe zum $\phi_{1/2}$ -Koeffizient:

Essigsäure, ID101.1: $\rho_1 = f(\zeta[^\circ\text{C}]) = 1.0429 - 1.115\text{E-}3 \cdot (\zeta - 25)$

Präzision: vier gültige Nachkommastellen.

Wasser, ID10136.3:

$\rho_2 = f(\zeta[^\circ\text{C}]) = (6.5592063\text{E-}05 \cdot \zeta^5 - 1.1225639\text{E-}02 \cdot \zeta^4 + 1.0026530 \cdot \zeta^3 - 90.968893 \cdot \zeta^2 + 679.48991 \cdot \zeta + 9998425.9) / 1\text{E}7$

Präzision: sechs gültige Dezimalen.

Ref.Anmerkungen: 'Regression aus CRC-Handbook, GÜLTIGKEIT: 0 bis 40°C'.

$\phi_{1/2}$ - Koeffizient: 1,00093 als dimensionsloser ρ_1 -Faktor der Mischungsdichte.

Die Berechnung der Reinheit bzw. des Gehalts beruht auf der Beziehung: $\rho_{\text{Ges}} = (m_1 + m_2) / (m_1/\rho_1 + m_2/\rho_2)$. Dabei ist ρ_{Ges} der hier gemessene Dichtewert, dessen Verhältnis in der Summe der Massen ($m_1 + m_2$) und der Volumen ($V = m/\rho$) analysiert wird. Für ρ_1 wird die Dichte der Referenz 'Essigsäure' eingesetzt. Der $\phi_{1/2}$ -Koeffizient, der bei relativ hoher Reinheit von "1" kaum verschieden ist und aus ermittelten Dichtewerten der Komponentenmischung dargestellt wird (er ist Konzentrations- und Temperaturabhängig), ist der Zahlenwert, der mit ρ_1 multipliziert wird und Schwund ($\phi_{1/2} > 1$) oder Expansion ($\phi_{1/2} < 1$) durch die Wirkung der Mischung auf die Gesamtdichte ausdrückt. Die Bestimmungsgleichung für den Koeffizienten wurde angegeben, so dass der genaue Wert aus folgender Beziehung zur Dichte (hier: $\rho_{\text{Ges}} = 1,04366\text{g}/\text{cm}^3$) ermittelt wurde:

$\phi_{1/2} = f(\rho_{\text{Ges}}[\text{g}/\text{cm}^3]) = 12,693 - 23,491 \cdot \rho_{\text{Ges}} + 11,774 \cdot \rho_{\text{Ges}}^2$

• Fünf Dichtemesswerte

Gesamte Dauer 7,3 Minuten; Temperaturverlauf im gesamten Zeitraum fast isotherm bei 24,97°C.

• Ergebnisse

Akquisitionsperiode der 5 Messwerte im Messablauf: 6 bis 8min, Temperatur $\Delta T = 0,01K$ ($T = 24,97 \pm 0,00^\circ C$)

Ergebniswert: $\rho = 1,04366 \pm 0,000034 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (298,12K, 100,46kPa)

Streuung: $\pm 2,25E-7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ absolute bzw. 220ppb relative Standardabweichung

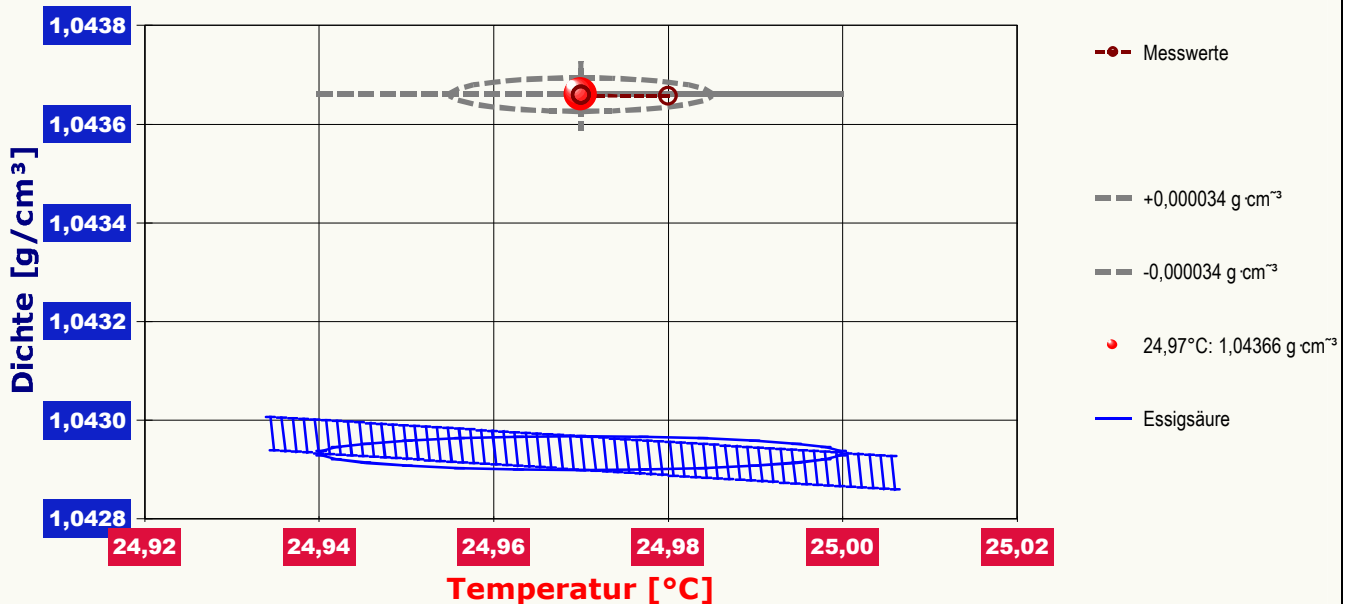
Berechnung: quadratischen Regressionsgleichung, eindeutig zeitabhängig

Zeitabhängigkeit ('gültig' zwischen 6 und 8min):

$$\rho(t) = 1,043607 + 1,40E-5 \cdot t[\text{min}] - 9,26E-7 \cdot t[\text{min}]^2 \quad r^2 = 0,985 \quad s^2 = 5,06E-14$$

Das Ergebnis ρ der Dichtemessung wird mit der individuell berechneten Messunsicherheit angegeben (Einzelheiten dazu weiter unten) sowie die Temperatur in Kelvin und der anzugebende Druck (bei 50%r.H.) in Kilopascal. Dass die Messunsicherheit kleiner ist, als die Standardabweichung (Streuung), die im Bezug auf die Auswertemethode (quadratischen Regressionsgleichung) berechnet ist, bestätigt die Korrektheit der Messung. Die Messdaten werden automatisch analysiert. Ergebnis und ermittelte Zusammenhänge stellen Vorschläge dar, wobei aus den Daten evtl. auch andere Zusammenhänge gewonnen werden könnten. - Aus der Abwägung der Einflüsse werden formale Zusammenhänge für die Bewertung ermittelt und auch 'Qualitätsangaben' erzeugt. Die Güte der angegebenen Gleichung wird durch den Korrelationskoeffizienten (r^2 , der 'hinreichend' ist) und die Varianz (s^2) der Messwerte gegen die Gleichung qualifiziert.

Diagramm 'Dichte-Temperaturverlauf':



Das Diagramm, "Dichte-Temperaturverlauf", oben, zeigt die fünf Dichtemesswerte als Kreissymbol in Temperaturabhängigkeit an. Es werden Messwerte bzw. der Angabewert mit einem Bereich der Unsicherheit in Form einer gestrichelten Linie eingefasst. Je nach Vorhandensein wird der Verlauf der Regressionsfunktion zu den Messwerten gezeigt, entsprechende Referenzwerte bzw. der Stoff mit der besten Übereinstimmung.

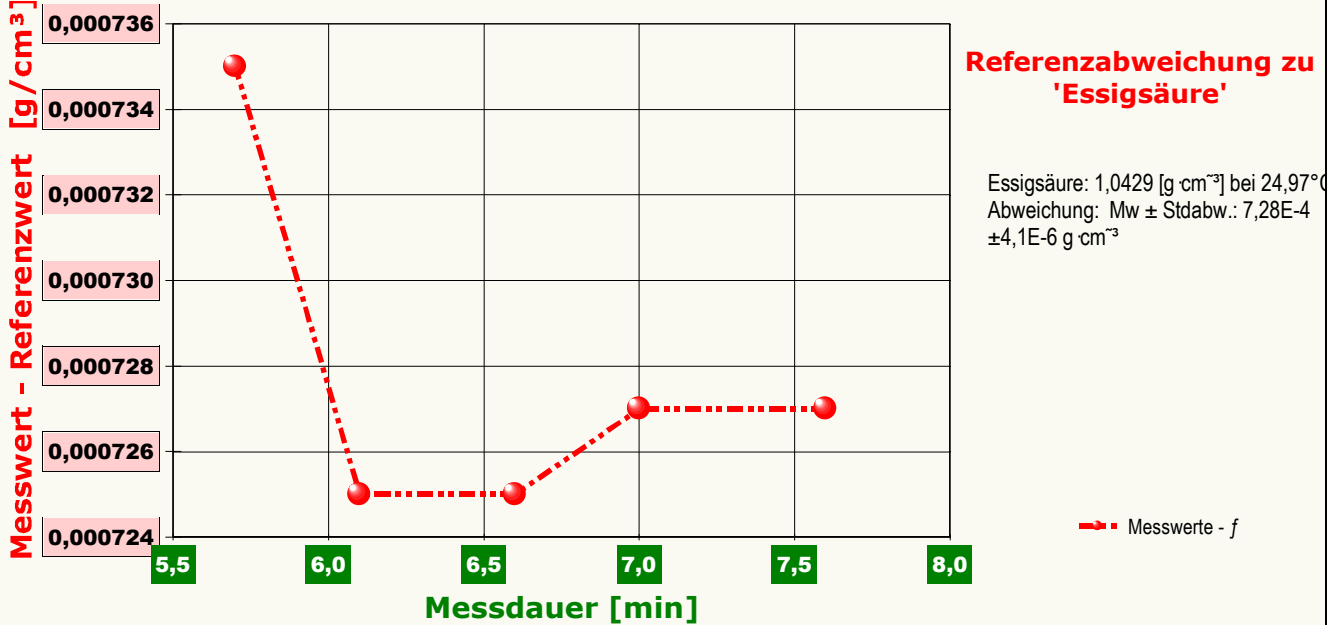
• Datentabelle

Die nachfolgende Aufstellung gibt die Daten zu den Einzelergebnissen an.

N°	t[min]	T[°C]	$\rho [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	$\Delta\rho[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	W [g]	$\Delta W_t[\text{g}]$	$\Delta t[\text{s}]$	N
1.	5,7	24,98	1,043657	-0,000001	35,4059	0,0001	2,2	3
2.	6,1	24,97	1,043658	0,000000	35,4058	-	1,1	2
3.	6,6	24,97	1,043659	0,000000	35,4057	-	1,1	2
4.	7,0	24,97	1,043660	0,000000	35,4056	-	1,1	2
5.	7,6	24,97	1,043660	0,000001	35,4056	-0,0001	6,4	7

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 Kolonne ' $\Delta\rho$ ' wird ggf. die Änderung der Dichte während der Akquisitionszeit des Messwertes wiedergegeben; mit ' Δt ' wird die Messdauer der jeweiligen Beobachtung bezeichnet. Mit 'W' wird der Wäge-Endwert wiedergegeben - in der Dokumentation entspricht er dem Wert 'W2' an welchem für 'W2' Korrekturen (Meniskus) vorgenommen werden. Die Rubrik ' ΔW_t ': gibt die zuvor eingetretene Änderung des Wägewertes wieder. Mit 'N' wird die Zahl der dabei aufgezeichneten Wägewerte angegeben. BEARBEITUNGSHINWEIS: Je nach 'Dokumentationszweck' kann die Stabilisier- oder Beobachtungsdauer, das Abklingen dynamischer Veränderungen anzeigen (Wärmeaustausch), die Stabilität des Messwertes dokumentieren, bzw. Störungen anzeigen. Im Normalfall, jedoch, deutet eine längere Spanne mit entsprechendem $\Delta\rho$ Probleme an, etwa, dass ein Wandkontakt auftritt, dass Strömungen wirken oder der Temperaturgradient zu groß ist und sich der Auftrieb spürbar ändert.

Diagramm 'Abweichung der Einzelwerte':



Das Chart, "Abweichung der Einzelwerte", zeigt die temperaturkompensierte Abweichungen der einzelnen Messwerte zum Referenzwert in der zeitlichen Sequenz der Messung. - Das Diagramm löst den Wertebereich vollständig auf, dies führt mitunter dazu, dass auch Unterschiede weit unterhalb der Bestimmtheit von Ergebnis- oder Referenzwerten angezeigt werden. Die urteilende Betrachtung mag dabei die Y-Skalierung in Relation zur Messunsicherheit in die Erwägung miteinbeziehen.

• Messkörper

Eingesetzter Messkörper 'Quarz-0703a', Masse 140,9169±0,00015g, Volumen^(25°C) 101,1026±0,00015cm³, kubischer Ausdehnungskoeffizient 1,41·10⁻⁶K⁻¹, Kompressionsmodul 0GPa <oder nicht gesetzt>. Die Druckangabe, die zur Vervollständigung des Ergebnisses oben angegeben ist, wird aus der Luftdichte bei der Angabetemperatur ermittelt (p_L (r.H.50%)=100kPa) und aus dem hydrostatische Druck (p_H=0,46kPa) der auf den Messkörper in der Eintauchtiefe von 45mm im Mittel wirkt.

• Messunsicherheit

Die Messauflösung der Wägeeinheit (0,1mg) erlaubt mit dem Messkörper und bei der Fluidichte die maximale Auflösung zu 0,000001g/cm³ (0,96ppm), die für die Messung angegebene Messunsicherheit der Wägung (±0,2mg) bedeutet messkörperbezogen ±2,0·10⁻⁶g/cm³. Die Fehlerfortpflanzung der Messkörperdaten ergibt eine Unsicherheit von ±1,5·10⁻⁶g/cm³. Entscheidend ist jedoch die Unsicherheit durch die Temperaturmessung: Bezogen auf die Dichte und Wärmedehnung von Essigsäure (Referenzwert) erlaubt die Messauflösung des Temperatursensors (0,01K) die Auflösung der Dichte zu ±1,1·10⁻⁵g/cm³ anzugeben. Die einschränkend vorgegebene Unsicherheit der Temperaturmessung (±0,03K) bedeutet demnach eine Unsicherheit von ±3,3·10⁻⁵g/cm³. Insgesamt wird somit die Messunsicherheit der Dichtemessung zu **±3,4·10⁻⁵ 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 2,89mm führt mit der Querschnittsfläche der Aufhängung (Ø = 0,0314mm²) zu einer Korrektur der Auftriebskraft über das Volumen 0,091mm³ bei jeweiliger Flüssigkeitsdichte.

Anhand des dokumentierten Verfahrens, des Temperaturgangs, der Ausgabe der Tabelle, der Messkörperdaten sowie der evaluierten Unsicherheiten (insbesondere derer, die erst durch den Temperaturgang des Messgegenstand offenbar werden) werden in diesem Bericht Informationen ausgegeben, die die Überprüfung der Einzelwerte und Schlussfolgerungen ermöglichen. Ergebnisse in prinzipiell höherer Qualität zu erhalten, ist schlicht undenkbar.

• Datenbankvergleiche

1. Essigsäure ¹	1,0429	0,1%
2. Nitroethan ²	1,0427 (25°C)	0,1%
3. AGFA-PROBE1 ¹	1,03874	0,5%
4. Tinte XY ¹	1,038510	0,5%
5. HP 51645 (schwarz) ¹	1,038510	0,5%
6. "Diol 3" ¹	1,04955	0,6%
7. Propylenglycol ²	1,0327 (25°C)	1,1%
8. H2SO4, 5% ²	1,0317 (20°C)	1,1%
9. DTS-Tinte 43 ¹	1,031102	1,2%
10. Vollblut (männl.) ²	1,0595 (25°C)	1,5%
11. H2SO4, 10% ²	1,0661 (20°C)	2,2%
12. Diethanolamin ²	1,0899 (25°C)	4,4%

13. Dimethylsulfoxid ²	1,0955 (25°C)	5,0%
14. Erythrozyten ²	1,0964 (25°C)	5,1%

¹: Für 24,97°C berechneter Referenzwert, ²: Tabellierter Referenzwert.

(Auswahl nur aus Referenzdaten, Stand 16.05.06)

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. **BEARBEITUNGSHINWEIS:** Die Herkunft bzw. Richtigkeit der jeweiligen Referenzdaten sowie ggf. Zusatzinformationen kann über den Vermerk zur Substanz in der Referenzdatenbank geprüft werden.

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

Nicht angezeigte Charts: Das Diagramm 1 "Temperaturprofil" zeigt eine Übersicht zum Verlauf der Messung, insbesondere auch, die Temperaturentwicklung und Ereignisse bei der Messung. Mit Diagramm 3, "zeitliche Entwicklung", 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, Bearbeitungshinweise, formatierte Tabellen, Prüfmittelüberwachung, Berichtseinstellungen, Authentifizierungen.

Beschränkte Informationsausgabe durch negierte Optionen: Audit-Trail, Online-Protokoll, Status und Ausführungshinweise werden nicht angezeigt.

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 und so verifizierbar 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 Ausgaboptionen auf das Wesentliche gekürzt werden. Das ganze 'File' inklusive der zu Grunde liegenden Rohdaten ist stets über die ID (hier Nummer 233, Datenbank imeter-Beispiele) auffindbar und als Referenz oder Vergleich nutzbar. Ggf. nachfolgende ausgegebene Informationen enthalten, je nach Einstellungen und Berichtsvorlage (Stil = 'formal-i1'), verschieden detaillierte Begleitinformationen, wie die Angaben zur Ausführung der Messung, den Audit-Trail und Hinweise zur Prüfmittelüberwachung.

Prüfmittel

Das Wägesystem (WZ224-CW) wurde zuletzt vor der Messung am 06.05.06 um 20:20 bei einem 1-Tage Intervall der Prüfmittelüberwachung justiert. Die letzte vollständige Überprüfung/Justierung der Positioniervorrichtung von **imeter** (ID16405542) erfolgte am 06.01.05. **Systemdaten:** Auflösung des Wägesystems 0,1mg, Messunsicherheit*) 0,2mg, Dichte der Justiermasse*) 8,000 g/cm³, Luftdichte*) 1,2kg/m³, Umrechnungen von Masse nach Kraft mit dem Wert 9,80769m/sec² für die Fallbeschleunigung*). Die Messauflösung der Temperaturmessung beträgt 0,01K, die Unsicherheit*) 0,03K. Akquisitions-Softwareversion imeter 4.1.110, 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 der Fühler wirksam werden zu lassen. Änderungen auch an diesen Daten werden im Audit-Log protokolliert und können zurückgegriffen werden.

automatische In-Process-Justierungen:

Zeit: 2,5 [min] Korrektur: 0,0

Die während der Messung automatisch ausgeführten Wägezellen-Justierungen dokumentiert (die kompletten Kalibrier- und Justierprotokolle sind in der Datei 'ime

Der automatische Bericht zeigt und interpretiert eine Datenlage – als Folge dessen, was in einer Messung geschieht und offenbart, wie Probe und Umstände interagieren. – Die Messung ist ein Vorgang dessen Ablauf und Randbedingungen in einem Messprogramm formuliert sind. Ein Unterschied zum klassischen Messen besteht darin, dass es nicht um Messwerte geht, sondern, was Messwerte zeigen sollen. (z.B. Identität, Ähnlichkeit, Reinheit, Temperatur-, Zeit-, Konzentrationseinflüsse...) Darum ging es immer schon; nur jetzt tut dies - imeter - ein Automat. Dass die Messtechnik extrem genau und unbeschränkt ist, hilft, – und auch die Ergebnisanzeige in Echtzeit.

imeter

intelligent, integriert,
automatisiert -
physikalische Messtechnik
verfeinert, kombiniert und
zusammengefasst -
ein besseres Messgerät für

- ◆ Flüssigkeitsdichte
- ◆ Festkörperdichte
- ◆ Oberflächenspannung
- ◆ Viskosität
- ◆ Sedimentation
- ◆ Konsistenz u.A.

Kreative Freiräume
einfache Handhabung
Überlegene Technik

 imeter

Weitere Beispiele zur Dichtemessung (Weblink):

http://www.imeter.de/interim/2_DichteFL#Beispiele

Allgemeine Infos über die Dichte (Weblink):

http://www.imeter.de/interim/2_DichteFL_A.htm

Übersicht zu **imeter** (PDF-Dokument):

<http://www.imeter.de/download/imeter-kompakt.pdf>

Wir setzen imeter auch gerne für Messungen & Auftragsuntersuchungen ein. Warum probieren Sie es nicht einfach aus?

©2006 imeter/MSB Breitwieser MessSysteme

Verantwortung: Michael Breitwieser,

Morellstrasse 6, D-86159 Augsburg

Tel. (+49)0821/706450, Fax 0821/7473489

<http://www.imeter.de>