



Dichtemessung zur Gehaltsbestimmung, Löslichkeitstest

## ***Dichte von Wasser aus einem Lösungsversuch eines anorganischen Materials - Zuordnung der Abweichung als gelöster Phosphatzement***

***Die Dichte von Wasser wird durch darin gelöstes „Salz“ vergrößert. Die Zunahme kann auf die Menge des gelösten Stoffes zurückgeführt werden. – Für diese Messung wurde reinem Wasser einige kleine Portionen, einer staubfein gemahlene Zementprobe zugefügt. Die Suspension wurde unter Rühren einige Stunden bei 25°C gehalten. Nach der Sedimentation der Schwebepartikel wird die Dichte gemessen um die Menge des gelösten Materials zu bestimmen.***

***Betreffs einige für Messgeräte unübliche Feinheiten, den Komfort der Auswertung und die Produktivitätssteigerung betreffend, sei auf die folgenden Umstände hingewiesen: (A) Es werden fünf unabhängige Messwerte aufgezeichnet: d.h. wenn Störungen auftreten Gasblasen anhaften oder aufsteigen („Schaum“), noch etwas sedimentiert, ein Temperatursausgleich 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 Wasser bei 25°C abgeglichen wird. (D) Die Wägezelle wurde in der Messung automatisch justiert. (E) Es wurde eine 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 Modellersprache, 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 beurteilungsfähige 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 (8983B2J16312B), imeter/MSB, Augsburg am 17.05.06

## ID N° 7280 - Fluid Dichte & Reinheit

ausgeführt am Dienstag, 09 Mai 2006, von imeter

**Titel:** BioZement 433/4 - Endwert

**Bemerkung:**

*Dichteänderung an Wasser nach Zugaben kleiner Mengen BioZement 433/4 - Löslichkeit (Fortsetz.). Lösung klar Messkörper ohne Sediment.*

**Ergebnis:**  $\rho_{24,97^{\circ}\text{C}} = 0,997183\text{g}\cdot\text{cm}^{-3} \sim c [\text{m}/\text{m}] = 99,9801\% \text{ Wasser}$

## 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 Wasser

	Referenzwert	Messung	Abweichung absolut	relativ	Signifikanz
$\rho$	0,997056	0,997183	+0,000127g·cm <sup>-3</sup>	0,1‰	16

### Referenz "Wasser", Bezugstemperatur = 24,97°C.

Der Ergebnisvergleich mit den Angaben, die in der Referenzdatenbank zu 'WASSER' 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  $\rho$  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
Wasser	:	99,9801	99,9928
BioZement 433/4	:	0,0199	0,0072

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

#### Wasser, ID10136.3:

$$\rho_1 = f(\zeta[^\circ\text{C}]) = (6.5592063\text{E-}05\cdot\zeta^5 - 1.1225639\text{E-}02\cdot\zeta^4 + 1.0026530\cdot\zeta^3 - 90.968893\cdot\zeta^2 + 679.48991\cdot\zeta + 9998425.9)/1\text{E}7$$

Präzision: sechs gültige Dezimalen.

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

#### BioZement 433/4, ID20580.3: $\rho_2 = f(\zeta[^\circ\text{C}]) = 2.762\cdot 3.31\text{E-}4 \cdot (\zeta - 25)$

Präzision: drei gültige Dezimalen.

Ref.Anmerkungen: 'ID7269 - Ausd.Koeff. geschätzt (NaCl)'.

#### $\phi_{1/2}$ - Koeffizient: nicht gesetzt bzw. Angabe für ideales Verhalten 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  $\rho_{\text{Ges}}$  der hier gemessene Dichtewert, dessen Verhältnis in der Summe der Massen ( $m_1 + m_2$ ) und der Volumen ( $V = m/\rho$ ) analysiert wird. Für  $\rho_1$  wird die Dichte der Referenz 'Wasser' 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  $\rho_1$  multipliziert wird und Schwund ( $\phi_{1/2} > 1$ ) oder Expansion ( $\phi_{1/2} < 1$ ) durch die Wirkung der Mischung auf die Gesamtdichte ausdrückt. Der Wert '1', wie angegeben, ist für ideale Dispersionen und Lösungen, Emulsionen und Schäume annehmbar sowie in der Regel bei geringfügigen Beimengungen.

• **Fünf Dichtemesswerte**

Gesamte Dauer 5,6 Minuten; Temperaturverlauf im gesamten Zeitraum nahezu isotherm bei 24,97°C.

• **Ergebnisse**

Akquisitionsperiode der 5 Messwerte im Messablauf: 3 bis 6min, Temperatur  $\Delta T = 0,01 K$  ( $T = 24,97 \pm 0,01^\circ C$ )

Ergebniswert:  $\rho = 0,997183 \pm 0,0000081 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (298,12K, 100,44kPa)

Streuung:  $\pm 3,22E-7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  absolute bzw. 320ppb relative Standardabweichung

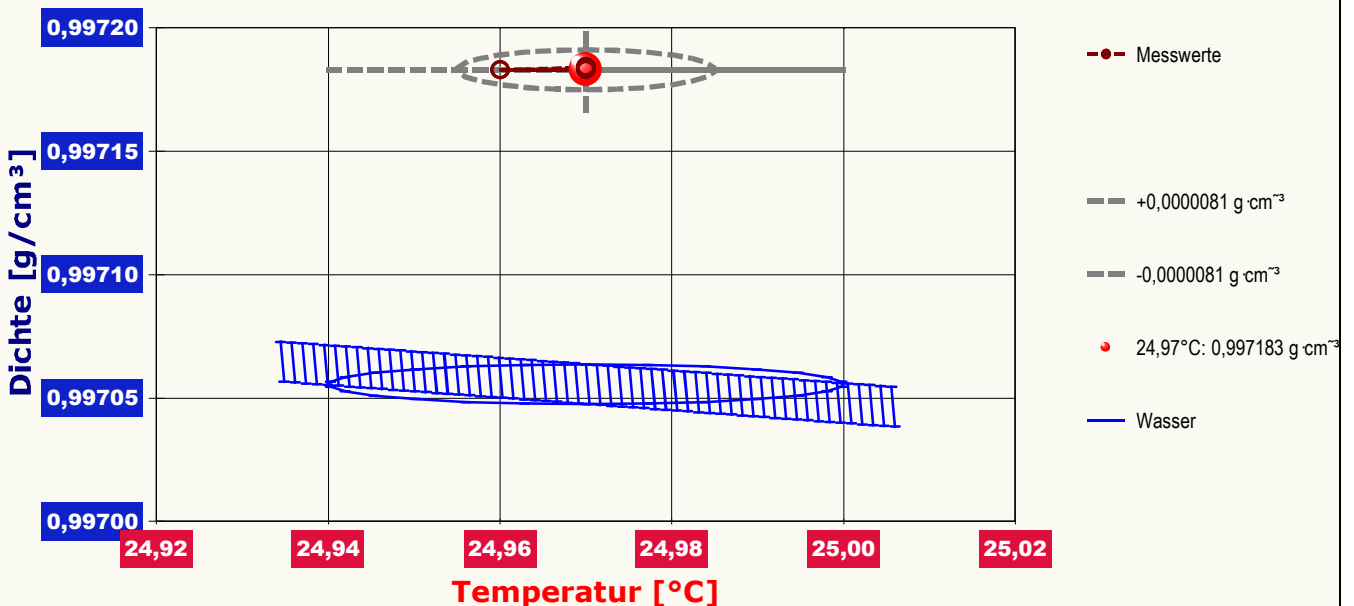
Berechnung: quadratischen Regressionsgleichung, mehr zeitabhängig

Zeit-zusammenhang ('gültig' zwischen 3 und 6min):

$$\rho(t) = 0,9971920 - 3,33E-6 \cdot t[\text{min}] + 3,07E-7 \cdot t[\text{min}]^2 \quad r^2 = 0,85 \quad s^2 = 1,04E-13$$

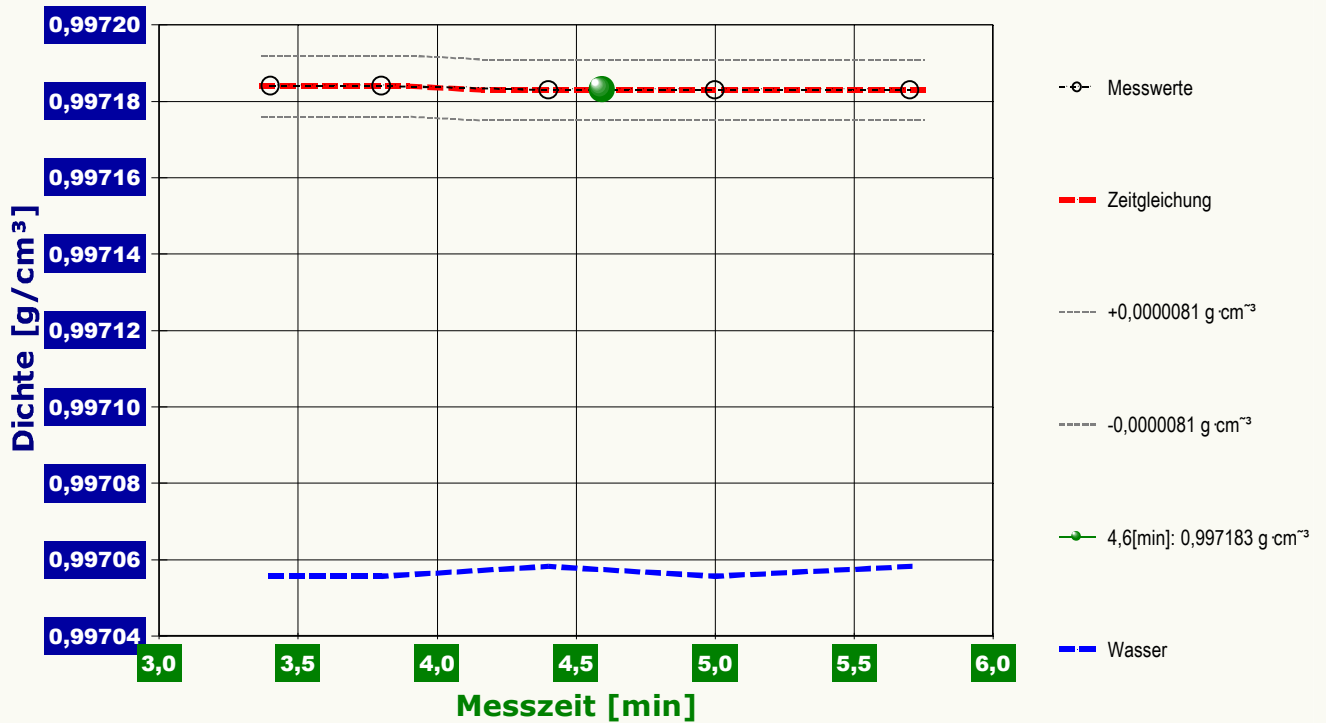
Das Ergebnis  $\rho$  der Dichtemessung wird mit der individuell berechneten Messunsicherheit angegeben (Einzelheiten dazu weiter unten) sowie die Temperatur in Kelvin und der anzugebende Druck (bei 50%r.H.) in Kilopascal. Dass die Messunsicherheit kleiner ist, als die Standardabweichung (Streuung), 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, wie hier, offenbar nicht ganz eindeutig sind. Die Güte der angegebenen Gleichung wird durch den Korrelationskoeffizienten ( $r^2$ , der 'bedeutungslos' 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 Regressionfunktion zu den Messwerten gezeigt, entsprechende Referenzwerte bzw. der Stoff mit der besten Übereinstimmung.

**Diagramm 'zeitliche Entwicklung':**



Im Diagramm, "zeitliche Entwicklung", oben, sind die einzelnen Messwerte als Kreissymbole in zeitlicher Sequenz abgebildet. Um die Ausgleichsfunktion bzw. die Messwerte ist der Unsicherheitsbereich eingezeichnet.

#### • Datentabelle

Die nachfolgende Aufstellung gibt die Daten zu den Einzelergebnissen an.

N°	t[ <b>min</b> ]	T[ <b>°C</b> ]	$\rho$ [ <b>g·cm<sup>-3</sup></b> ]	$\Delta\rho$ [ <b>g·cm<sup>-3</sup></b> ]	<b>W</b> [g]	$\Delta W_i$ [g]	$\Delta t$ [s]	N
1.	3,4	24,97	0,9971841	0,0000000	40,1051	-	1,1	2
2.	3,8	24,97	0,9971841	0,0000000	40,1051	-	1,1	2
3.	4,4	24,96	0,9971830	0,0000000	40,1052	-	1,1	2
4.	5,0	24,97	0,9971830	0,0000009	40,1052	-0,0001	4,2	5
5.	5,7	24,96	0,9971830	0,0000000	40,1052	-	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 Kolonne ' $\Delta\rho$ ' wird ggf. die Änderung der Dichte während der Akquisitionszeit des Messwertes wiedergegeben; mit ' $\Delta t$ ' wird die Messdauer der jeweiligen Beobachtung bezeichnet. Mit 'W' wird der Wäge-End-wert wiedergegeben - in der Dokumentation entspricht er dem Wert 'W2' an welchem für 'W2' Korrekturen (Meniskus) vorgenommen werden. Die Rubrik ' $\Delta W_i$ ' 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  $\Delta p$  Probleme an, etwa, dass ein Wandkontakt auftritt, dass Strömungen wirken oder der Temperaturgradient zu groß ist und sich der Auftrieb spürbar ändert.

#### • Messkörper

Eingesetzter Messkörper 'Quarz-0703a', Masse  $140,9169 \pm 0,00015g$ , Volumen<sup>(25°C)</sup>  $101,1026 \pm 0,00015cm^3$ , kubischer Ausdehnungskoeffizient  $1,41 \cdot 10^{-6}K^{-1}$ , Kompressionsmodul OGPa <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 ( $p_H = 0,44kPa$ ) 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  $0,0000010g/cm^3$  (1,0ppm), die für die Messung angegebene Messunsicherheit der Wägung ( $\pm 0,2mg$ ) bedeutet messkörperbezogen  $\pm 2,0 \cdot 10^{-6}g/cm^3$ . Die Fehlerfortpflanzung der Messkörperdaten ergibt eine Unsicherheit von  $\pm 1,5 \cdot 10^{-6}g/cm^3$ . Entscheidend ist jedoch die Unsicherheit durch die Temperaturmessung: Bezogen auf die Dichte und Wärmedehnung von Wasser (Referenzwert) erlaubt die Messauflösung des Temperatursensors (0,01K) die Auflösung der

Dichte zu  $\pm 2,6 \cdot 10^{-6} \text{g/cm}^3$  anzugeben. Die einschränkend vorgegebene Unsicherheit der Temperaturmessung ( $\pm 0,03\text{K}$ ) bedeutet demnach eine Unsicherheit von  $\pm 7,7 \cdot 10^{-6} \text{g/cm}^3$ . Insgesamt wird somit die Messunsicherheit der Dichtemessung zu  $\pm 8,1 \cdot 10^{-6} \text{g/cm}^3$  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 2,516mm führt mit der Querschnittsfläche der Aufhängung ( $\emptyset = 0,0314\text{mm}^2$ ) zu einer Korrektur der Auftriebskraft über das Volumen  $0,079\text{mm}^3$  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.*

*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. Im Chart Nr.4, "Abweichung der Einzelwerte", wird die (temperaturkompensierte) Abweichung der einzelnen Messwerte zum Referenzwert in zeitlicher Reihe angezeigt. Bei einem gesetzmäßigen Verlauf der Änderung wird eine entsprechende lineare oder quadratische Regressionsgleichung ausgegeben.

**Berichtseinstellungen - aktivierte Ausgabeeinstellungen:** Erläuterungstexte, Detaillierte Ergebnisse, Allgemeine Angaben, Vergleichsanalyse, Bearbeitungshinweise, formatierte Tabellen, Audit-Trail, Prüfmittelüberwachung, Berichtseinstellungen, Authentifizierungen.

**Beschränkte Informationsausgabe durch negierte Optionen:** Datenbankvorschläge anzeigen, 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 papiernen geführte Ablage, sollten die Prüfberichte zur Ressourcenschonung durch entsprechende Einstellungen der Formatier- und Ausgabeeinstellungen auf das Wesentliche gekürzt werden. Das ganze 'File' inklusive der zu Grunde liegenden Rohdaten ist stets über die ID (hier Nummer 7280, Datenbank imeterData14) auffindbar und als Referenz oder Vergleich nutzbar. Ggf. nachfolgende ausgegebene Informationen enthalten, 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.

## Audit-Trail

Die Originaldaten sind unverändert.

Unter der Eintragsnummer 7280 ist der Datensatz in der Datenbank '*imeterData14*' abgelegt.

## Prüfmittel

Das Wägesystem (WZ224-CW) wurde zuletzt 1,7 Minuten nach dem Beginn dieser Messung von imeter 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<sup>\*)</sup> 0,2mg, Dichte der Justiermasse<sup>\*)</sup> 8,000 g/cm<sup>3</sup>, Luftdichte<sup>\*)</sup> 1,2kg/m<sup>3</sup>, Umrechnungen von Masse nach Kraft mit dem Wert 9,80769m/sec<sup>2</sup> für die Fallbeschleunigung<sup>\*)</sup>. Die Messauflösung der Temperaturmessung beträgt 0,01K, die Unsicherheit<sup>\*)</sup> 0,03K. Akquisitions-Softwareversion imeter 4.1.110, LizenzN° \*3037-4759\*, Windows 5.1- Betriebssystem auf PC Ser.N°143431694 (G, iTop).

<sup>\*)</sup>: 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 zurückgenommen werden.

### automatische In-Process-Justierungen:

Zeit: 1,7 [min] Korrektur: -0,0004 [g]

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

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.