

IMETER M5 ,DiVA': Beispiel einer CS-Messung.

www.imeter.de/adienstleistungen/dienstviskositaet/75-viskositat-im-ringspalt.html

www.imeter.de/imeter-methoden/viskositat-und-rheologie/dichte-viskositat-allgemein.html



IMETER V.5.0 rev.21

ID N° 14662 - DiVA-Method: Constant Stress Measurement, ΔT 10,2K

Executed on Nov 14, 2015, by M. Breitwieser

Title: Temperaturänderungen und CS

Remarks:

Sample/Ref.: Wasser

----- Results for 30,0°C -----

Viscosity: $\eta_{(0,0889\text{Pa})} = 0,798 \pm 0,009 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\nu = 0,802 \text{ cSt}$
Temperature coefficient: $\kappa_\eta = 21,2 \cdot 10^{-3}/\text{K}$

Density: $\rho = 0,99553 \pm 0,000082 \text{ g/cm}^3$
Coefficient of thermal expansion: $\kappa = 30 \cdot 10^{-5}/\text{K}$

Report

Hinweis: Dieser Bericht ist mit Kommentierungen versehen. - Die Erklärungen sind formatiert wie dieser Text. - -- Zunächst eine kurze Beschreibung zum Prinzip der Messung:

• 1. MESSPRINZIP

Die 'DiVA'-Methode beruht auf Kraftmessungen mit einem geraden Kreiszylinder (=Messkörper), der sich konzentrisch in einer Röhre mit der Probe befindet. Dabei ist der Messkörper über die Aufhängung an einer Wägezelle angeschlossen. Die Röhre ist auf einem Plattform koaxial-konzentrisch zum Messkörper ausgerichtet. Wird die Plattform - also die Röhre - bewegt, so fließt Probe durch den ringförmigen Spalt zwischen Messkörper und Röhre. Dadurch wirkt auf den Messkörper eine zusätzliche Kraft, die durch Strömung und Zähigkeit der Probe hervorgerufen wird. - Über die Bewegungsgeschwindigkeit ergibt sich aus der Geometrie von Röhre und Messzylinder eine entsprechende Zwangsströmung durch den Ringspalt. Strömung, Kraft, Geschwindigkeit und geometrische Verhältnisse gehorchen der analogen Form des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes für Ringspalte und erlauben unter Berücksichtigung von Aufhängung, Auftriebseffekten und der Strömungskinetik eine ungewöhnlich exakte Berechnung der absoluten Viskosität für Newtonsche Fluide. Im Unterschied zu analog funktionierenden Rotationsviskosimetern bzw. Rheometern (mit konzentrischen Zylindern) ist das zur Messung gescherte Fluidvolumen genau festgelegt und betrifft dieses über eine nur sehr kurze und definierte Messzeit. Indem, wie in dieser Messung bei festgelegter Schubspannung (0,0889 Pa), die Probentemperatur verändert wird, können Temperaturkoeffizienten der Viskosität, der Ausdehnungskoeffizient und entsprechende Regressionsfunktionen bestimmt werden, die die Interpolation der thermischen Eigenschaften ermöglichen (weitere Auswertungen erlauben evtl. die Bestimmung des Viskositätsindex und der Platzwechselenergie).

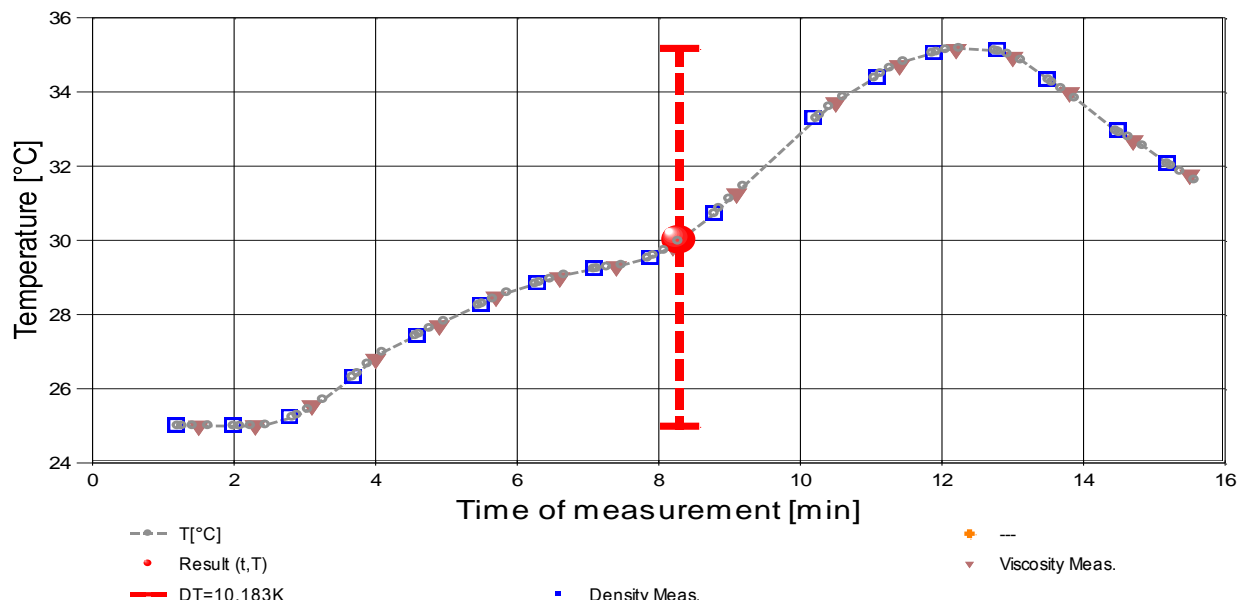
Bei Stillstand wirkt auf den Messkörper die Auftriebskraft. - Die Dichte (spezifische Masse, Massekonzentration) gibt das Verhältnis von Masse zu Volumen an. Sie ist ebenfalls eine temperaturabhängige Stoffkonstante. Die Dichte wird in diesem Verfahren nach der Auftriebsmethode (hydrostatische Wägung) bestimmt: "Ein in einer Flüssigkeit untertauchender Körper (Messkörper) erscheint um soviel 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 - entsprechendes gilt hinsichtlich der geometrischen Verhältnisse und der Geschwindigkeit für die Viskositätsmessung -

• 2. ÜBERSICHT

Dichte und Viskosität wurden 17-mal gemessen.

Messdauer 20 Minuten; stufig, zwischen 25,0 und 35,2°C, überwiegend ansteigender Temperaturverlauf, fünf Temperaturniveaus; mit vier Stufen; grob 1,2 K Temperaturunterschied je Stufe, mit jeweils rund drei Viskositätsmesswerten.

- Diagramm 1 -



Mit Diagramm 1. ('t/T-Protokoll') wird eine Übersicht gezeigt, die den Temperaturverlauf in der Messung und eine Zusammenfassung der Vorgänge

anzeigt -- Die Kreismarkierungen zeigen Temperaturmesswerte an , die blauen Quadrate stehen für Zeitpunkt und Temperaturzuordnung von Dichtemessungen, rote Winkel für Viskositätsmessungen..

3. VISKOSITÄTS - MESSUNG

Akquisitionsperiode der 17 Messwerte im Messablauf: 2 bis 15 min, Temperatur $\Delta T = +10,153$ K

Resultat: $\eta = 0,7982 \pm 0,0085$ mPa·s (303,15 K)

Streuung: $\pm 2,10 \cdot 10^{-3}$ mPa·s absolute bzw. 2,6‰ relative Standardabweichung

Berechnung: lineare Regressionsgleichung, eindeutig temperaturabhängig.

Temperaturzusammenhang zwischen 25,000 und 35,153 °C:

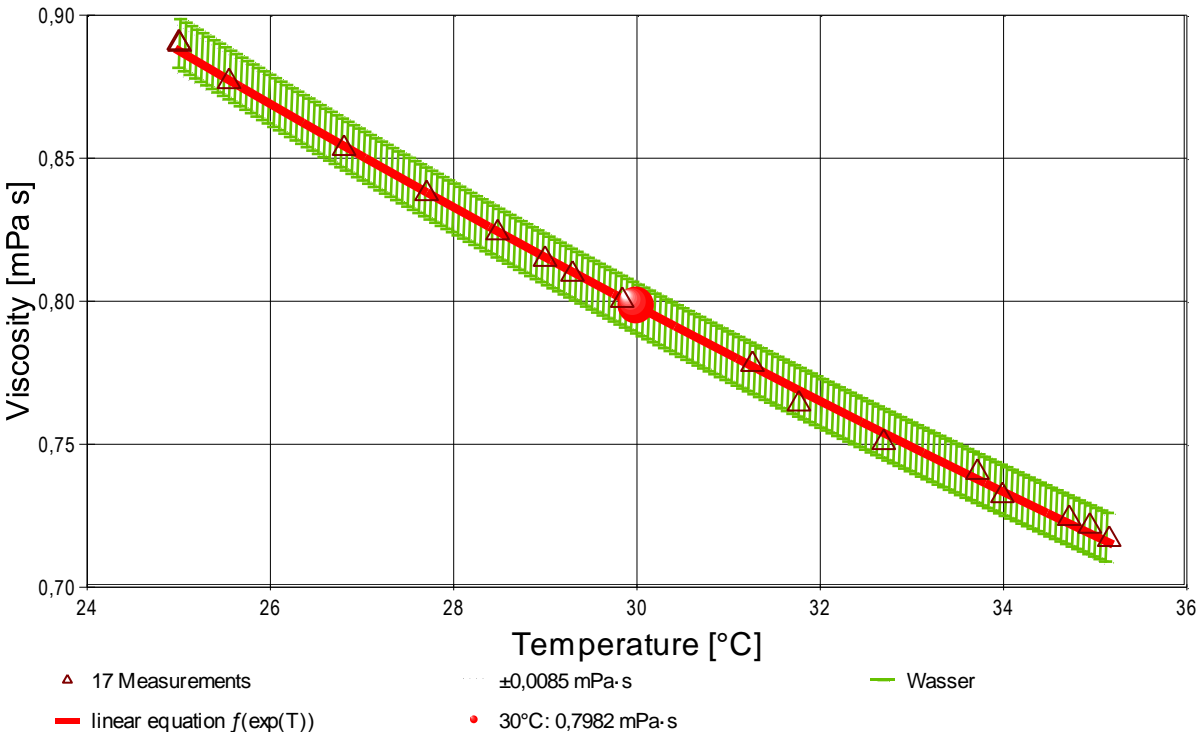
$$\eta \text{ [mPa·s]} = f(\vartheta[\text{°C}]) = 1,5085 \cdot e^{(-21,2165 \cdot \vartheta / 1000)} \quad r^2=0,9987 \quad s^2=4,39E-6$$

Messung bei konstanter Schubspannung (CS), $\tau = 0,0889 \pm 1,8 \cdot 10^{-4}$ Pa.

Der Temperaturkoeffizient der Viskosität mit $21,2$ [$10^{-3}K^{-1}$] entspricht gewöhnlichen Werten sehr gut, er bewirkt eine Viskositäts-Änderung von 2,1%, entsprechend 0,0169 mPa·s pro Grad bei der Angabetemperatur.

Die Messdaten werden automatisch analysiert. Ergebnis und ermittelte Formeln stellen Vorschläge dar, wobei sich aus den Umständen der Messung ggf. andere Zusammenhänge ergeben können. Der 'normale Bereich' Temperaturkoeffizient der Viskosität reicht bei 25°C etwa von 5 bis $35 \cdot 10^{-3}K^{-1}$. Der Korrelationskoeffizient zeigt die Qualität der gegenseitigen Abhängigkeit an (r^2 , der 'brauchbar' ist), die Präzision zwischen den Messwerten und der Regressionsgleichung wird durch die Varianz (s^2) der Residuen qualifiziert - die Standardabweichung ($\sqrt{s^2}$) muss deutlich kleiner als die anzunehmende Messunsicherheit sein.

- Diagramm 2 -



Das Diagramm 2, "eta-f(T)", oben, zeigt die 17 Viskositätsmesswerte als Dreiecke bei der jeweils beigemessenen Temperatur eingezeichnet. Der Angabewert bei 30°C für die Wasser Probe ist als Kugelmarke abgebildet; der Bereich der Messunsicherheit wird in Form gestrichelter Linien ausgewiesen. Der Verlauf der Regressionsfunktion ist als dicke Linie gezeichnet und in Strichbreite der Messunsicherheit, die hinterlegte Referenzfunktion von 'Wasser' gezeigt.

Die thermodynamische Formulierung gemäß der Arrhenius-Andrade Beziehung lautet für die Wasser Probe zwischen 25 und 35°C :

$$\eta \text{ [mPa·s]} = f(T[K]) = 0,0012768 \cdot e^{1951,4/T} \quad \text{mit } r^2=0,99952 \quad \text{und } s^2=0,0000037$$

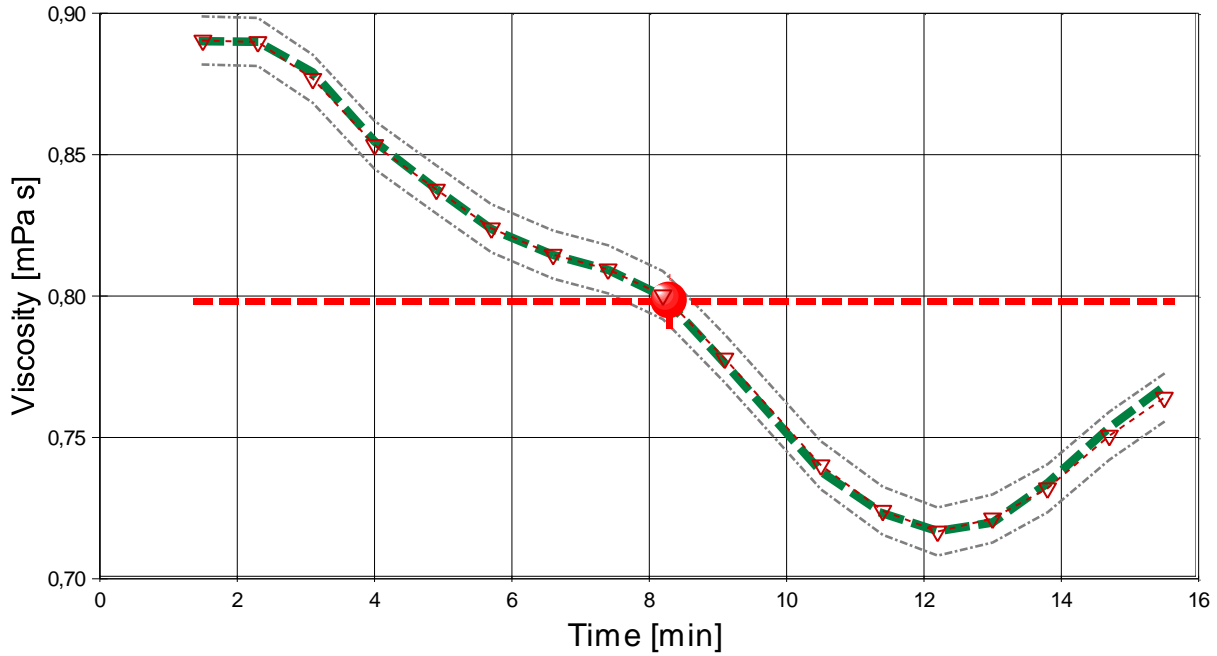
Die Arrhenius Gleichung der Form " $k = A \cdot e^{-E_a/RT} = \eta$ " gibt in Entsprechung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k die Viskosität η an. In der Gleichung bedeuten die beiden Konstanten 'A' Arrheniusfaktor bzw. eine Materialkonstante ($\ln(A)=-6,6634$) sowie 'E_a' die Aktivierungs- bzw. Platzwechselenergie. $E_a=-234,70$ J/mol (R ist die allgemeine Gaskonstante). Weil A temperaturabhängig ist, ist die Gleichung wenig extrapolierbar.

Mit der ebenfalls in Temperaturabhängigkeit gemessenen Dichte (ρ) kann die kinematische Viskosität (ν) gemäß $\nu = \eta / \rho$ als Funktion der Temperatur angegeben werden. Ein Berechnungsterm für ν in der Einheit Centistokes (cSt [mm²/s]) ergibt sich nach:

$$\nu \text{ [mm}^2\text{/s]} = f(\vartheta[\text{°C}]) = 1,5085 \cdot e^{(-0,021216 \cdot \vartheta)} / (1,0045 - 3,0050 \cdot 10^{-4} \cdot \vartheta)$$

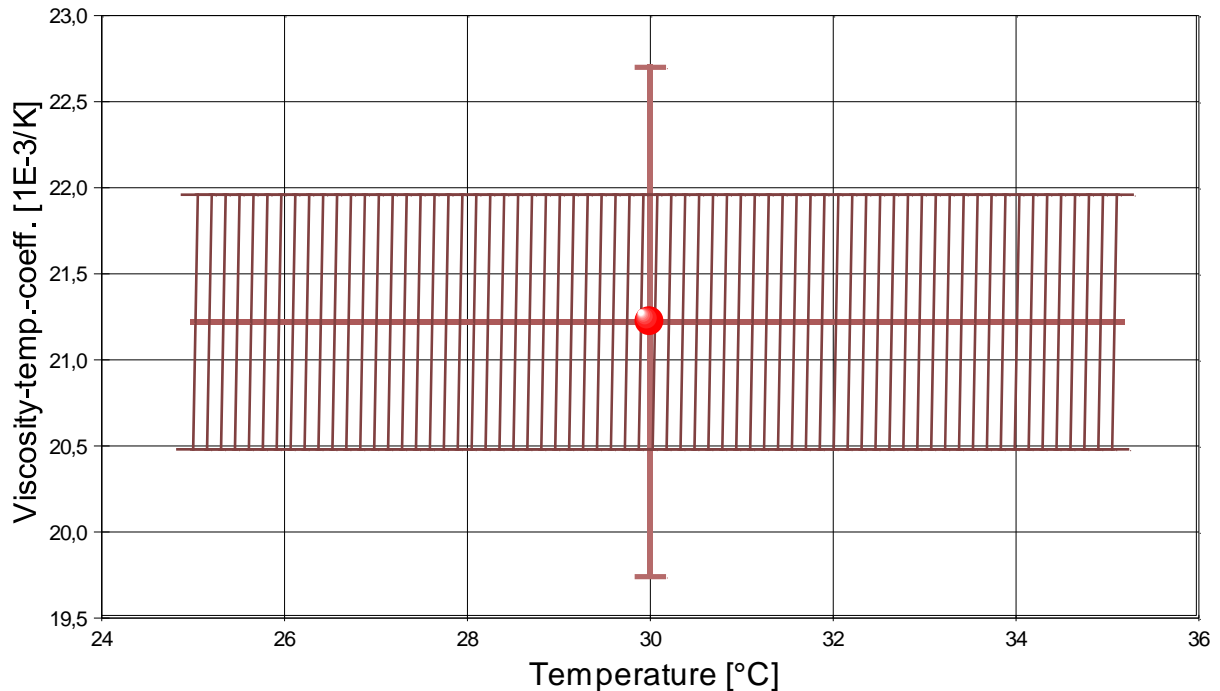
Die kinematische Viskosität stellt die Zähigkeit eines Fluids inklusive seiner Massenträgheit dar, aus ihr kann ggf. der Viskositätsindex (VI) nach ASTM D2270 berechnet werden. .

– Diagramm 3 -



Im Diagramm 3, "eta-f(t)" sind die einzelnen Messwerte als Dreiecke in zeitlicher Sequenz abgebildet. Um die Ausgleichsfunktion bzw. die Messwerte ist der Bereich der Unsicherheit eingezeichnet. Referenzwerte werden temperaturgetreu bei der jeweiligen Zeit dargestellt.

– Diagramm 4 -



Das Diagramm 4, "kh-f(T,t)" zeigt den Verlauf des Viskositäts-Temperaturkoeffizienten κ_η aus der Ableitung der Viskositätsgleichung an. Die Breite der Linie entspricht der angesetzten Präzision. Der Angabewert ist separat eingezeichnet. Aus dem Diagramm ist die relative Änderung der Viskosität in Prozent einfach zu entnehmen, indem der jeweilige Ordinatenwert durch Zehn geteilt wird.

Aus dem Verlauf der Viskositätsmesswerte ergibt sich keine Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten im durchmessenen Intervall:
 $\kappa_\eta = 21,2 \pm 0,7 [10^{-3} \cdot K^{-1}]$.

Die Abnahme der Viskosität mit der Temperatur beträgt konstant 2,1% pro Grad.

Die Berechnung der Viskosität bei einer anderen Temperatur (im Bereich) ausgehend von einem bekannten Wert η° erfolgt nach $\eta = \eta^\circ \cdot e^{\kappa_\eta \Delta T}$ (Die für Temperaturkoeffizienten gebräuchliche Formulierung ' $\eta = \eta^\circ \cdot (1 + \kappa_\eta \Delta T)$ ' ist relativ ungenau). - Während die Viskositäts-Temperatur-Gleichung die individuelle Viskosität des Probenmaterials über den durchmessenen Bereich anzugeben erlaubt, kann ggf. mit den Koeffizientengleichungen für vergleichbare Fluide, von einem bekannten Viskositätswert ausgehend, die Viskosität bei einer anderen Temperatur geschätzt werden. - Oft

unterscheiden sich (z.B.) Produktchargen in 'Offset'-Werten, nicht aber so sehr in ihrer 'viskosen Natur'.

• 3.1. Tabelle 1, Daten der Viskositätsmessung

Die gegebenen Zusammenhänge beruhen auf Ableitungen der ermittelten Messdaten - Tabelle 1 stellt dazu Eingangs- und Ergebnisdaten zur Verfügung. Weiter unten folgen die Tabellen 2 und 3, die ausführliche Information zur Rückverfolgbarkeit der Ergebnisse bieten.

N°	t	T	η	v_z	F_z	τ	$v_{max.}$	$\dot{\gamma}$	Re
1.	1,5	25,000	0,8904	3,013	1,5384	0,08904	21,66	100,01	28,5
2.	2,3	25,009	0,8899	3,013	1,5375	0,08899	21,66	100,01	28,5
3.	3,1	25,548	0,8768	3,048	1,5325	0,0887	21,90	101,16	29,3
4.	4,0	26,803	0,8534	3,128	1,5316	0,08863	22,48	103,85	30,9
5.	4,9	27,704	0,8377	3,189	1,5331	0,08871	22,93	105,90	32,0
6.	5,7	28,479	0,8240	3,243	1,5337	0,08873	23,31	107,69	33,1
7.	6,6	28,996	0,8146	3,287	1,5372	0,08893	23,63	109,16	34,0
8.	7,4	29,296	0,8095	3,306	1,5365	0,08888	23,77	109,80	34,4
9.	8,2	29,839	0,8003	3,344	1,5369	0,0889	24,04	111,09	35,2
10.	9,1	31,260	0,7779	3,432	1,5339	0,08871	24,68	114,04	37,1
11.	10,5	33,715	0,7401	3,610	1,5363	0,08882	25,97	120,00	41,0
12.	11,4	34,716	0,7241	3,688	1,5360	0,08879	26,53	122,63	42,8
13.	12,2	35,153	0,7167	3,734	1,5396	0,08899	26,86	124,17	43,8
14.	13,0	34,941	0,7213	3,719	1,5431	0,0892	26,75	123,66	43,3
15.	13,8	33,988	0,7320	3,664	1,5421	0,08915	26,35	121,79	42,1
16.	14,7	32,692	0,7506	3,572	1,5410	0,0891	25,69	118,71	40,0
17.	15,5	31,767	0,7641	3,512	1,5422	0,08918	25,26	116,72	38,7

Tabellensymbole: t Zeitpunkt [min], T Temperatur [°C], η Messwert Viskosität [mPa·s], v_z Beweg- bzw. Relativgeschwindigkeit zwischen Messkörper und Röhre [mm/s], F_z viskositätsbedingte Kraft am Messkörper [mN], τ Schubspannung [Pa], $v_{max.}$ maximale Strömungsgeschwindigkeit [mm/s], $\dot{\gamma}$ Schergeschwindigkeit [s⁻¹], Re Reynoldszahl.

Tabelle 1 listet die wesentlichen Kennzahlen zu den einzelnen Messungen auf. Die zentrale Messgröße ist in der Spalte F_z angegeben, das ist die 'rein-viskose' Kraft und zentrale Größe für die Berechnung der Viskosität durch die IMETER-Ringspaltgleichung. Sie wird nach Korrekturen aus der stationären Kraft (F_w) erhalten. Berücksichtigt werden die Auftriebskräfte von Zylinder (F_p) und Aufhängung (F_{hp}), der geschwindigkeitsproportionale Druckverlusten durch die kinetische Energie und die Reibung in der Einlaufzone des Ringspalt (F_z), die viskose Reibung (rekursiv) des/der Aufhängungsdrähte/Stäbe des Zylinders im Medium (F_{nh}) sowie einen konstanten Beitrags F_0 der durch eine vorgegebene Fließgrenze, Benetzungskraft, Konvektion (...) begründet sein muss.

Die Korrektur der stationären Kraft ergibt sich damit aus $F_z = F_w - F_p - F_{hp} - F_z - F_{nh} - F_0$. Die Korrekturen sind in der nächsten Tabelle aufgeschlüsselt (F_0 wird in den Konfigurationsangaben aufgeführt).

Die Schubspannung τ entspricht der rein durch die Viskosität des Mediums je Quadratmeter der Zylindermantelfläche ausgeübten Kraft. $v_{max.}$ ist die Maximalgeschwindigkeit des Newton'schen Fluids im Ringspalt relativ zum Zylinder. Sie ergibt sich aus der Bewegungsgeschwindigkeit und dem geometrischen Aufbau. Die mittlere Geschwindigkeit (nicht in der Tabelle ausgegeben; $v_m = v_z \cdot ra^2 / (ra^2 - ri^2)$, mit ra Röhrenradius und ri Zylinderadius) wird für die Berechnung der Reynoldszahl benötigt. $Re = \rho \cdot v_m \cdot d / \eta$, mit der charakteristischen Länge d, die (wie bei Rohrströmungen) für den Ringspalt aus dem hydrodynamischen Radius mit $d = 2(ra - ri)$ berechnet wird. Die Scherrate, Schergeschwindigkeit oder Deformation, $\dot{\gamma}$ ist berechnet als Geschwindigkeitsgradient unmittelbar an der Zylinderoberfläche.

• 3.2. Tabelle 2, Detaildaten zur Viskositätsmessung I.

N°	F_w	σ_{F_w}	$\sigma_{F_w rel}$	F_p	F_{hp}	F_z	F_{nh}	N/n
1.	414,5320	0,0037	8,9ppm	412,9601	0,0029	0,0245	0,0001	92/93
2.	414,5306	0,0033	7,8ppm	412,9597	0,0029	0,0245	0,0001	95/96
3.	414,5334	0,0032	7,7ppm	412,9668	0,0029	0,0251	0,0001	94/95
4.	414,5487	0,0033	8,0ppm	412,9818	0,0029	0,0264	0,0001	94/95
5.	414,5625	0,0034	8,2ppm	412,9930	0,0029	0,0275	0,0001	94/95
6.	414,5748	0,0037	8,8ppm	413,0037	0,0029	0,0284	0,0001	95/96
7.	414,5886	0,0036	8,7ppm	413,0133	0,0028	0,0292	0,0001	92/95
8.	414,5905	0,0035	8,5ppm	413,0156	0,0028	0,0295	0,0001	92/95
9.	414,5984	0,0039	9,3ppm	413,0223	0,0029	0,0302	0,0001	92/95
10.	414,6186	0,0039	9,5ppm	413,0440	0,0028	0,0318	0,0001	92/95
11.	414,6642	0,0042	10ppm	413,0838	0,0029	0,0352	0,0001	89/92
12.	414,6860	0,0039	9,5ppm	413,1043	0,0028	0,0367	0,0001	91/94
13.	414,6974	0,0042	10ppm	413,1113	0,0028	0,0376	0,0001	93/96
14.	414,6922	0,0043	10ppm	413,1028	0,0028	0,0373	0,0001	91/94
15.	414,6778	0,0042	10ppm	413,0906	0,0029	0,0362	0,0001	93/94
16.	414,6553	0,0043	10ppm	413,0709	0,0029	0,0344	0,0001	93/94
17.	414,6428	0,0043	10ppm	413,0584	0,0028	0,0333	0,0001	91/94

Tabellensymbole: F_w Ausgangswert der stationären Kraft bei Bewegung des Zylinders [mN], σ_{F_w} Standardabweichung innerhalb der Werte aus der die stationären Kraft gemittelt wird [mN], $\sigma_{F_w rel}$ relative Standardabweichung der vorgenannten Kraftwerte [mN], F_p Auftriebskraft des ruhenden Zylinder inkl. Auftrieb der Suspension [mN], F_{hp} Auftriebskraft durch das tauchende Volumen der Suspension [mN], F_z Term für den Druckabfall durch die Bildung des Strömungsprofils (Kinetische Energie-Korrektur) [mN], F_{nh} Kraftwertmittelwert infolge der Flüssigkeitsreibung an der Suspension [mN], N/n Abtastung: Anzahl verwendeter (N) und 'l' Anzahl vorhandener Kraftmesswerte (n) zur Bildung von F_w .

In der Tabelle 2 sind die Mess- und Zwischenergebnisse zur Bilanzierung der Kräfte zusammengestellt. Die dabei in Betracht gezogene Messwertauswahl ist in der letzten Spalte 'N/n' angegeben; durch den angewendeten Cutoff-Algorithmus werden Drückstöbe und Pendelvorgänge besonders am Messkurvenanfang ausgeblendet (Das Diagramm 5, hRawData3, unterhalb, zeigt eine größere Wertemenge an, als für die Berechnung verwendet werden). Neben den statischen Korrekturen ist mit F_z die kinetische Energie-Korrektur angegeben, die analog zu (Glas-)Kapillarviskosimetern mit dem Faktor ζ der Hagenbach-Couette-Korrektur entspricht: $F_z = 1/2 \cdot \rho \cdot \pi \cdot r^2 \cdot v_m^2 \cdot \zeta$

- Diagramm 5 -

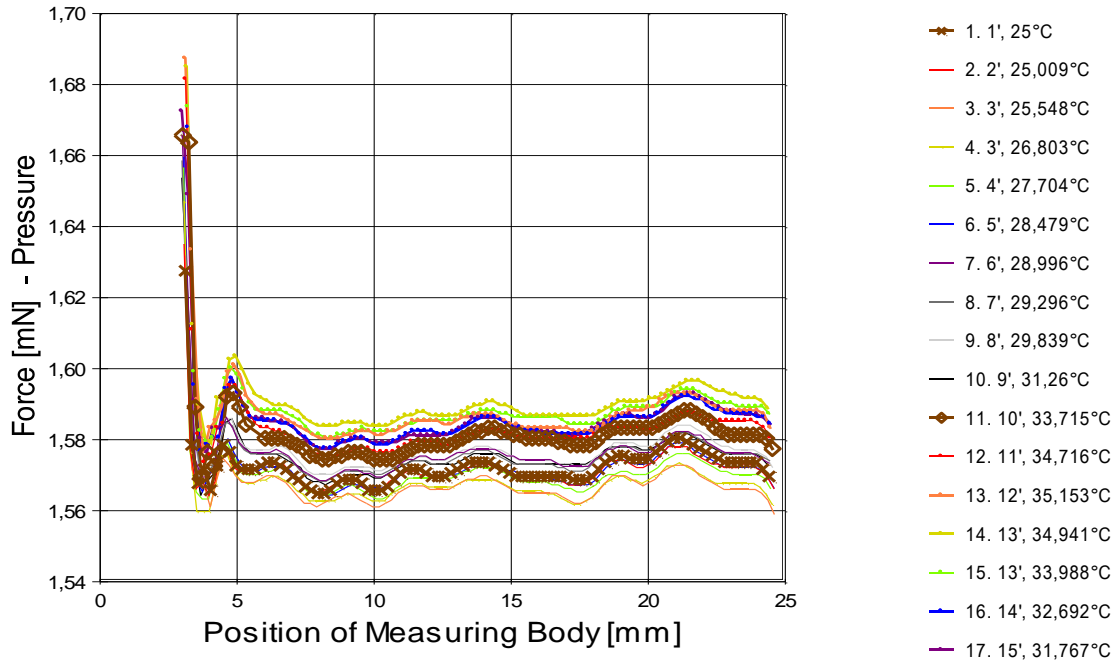


Diagramm 5, "hRawData3", zeigt die bei zur Bewegung am Messkörper auftretenden Kräfte - nach Korrektur durch den Messzylinderauftrieb. Der Streckenbezug ("Position") gibt den Abstand der Messkörperbasis zum Gefäßboden an. Von den abgebildeten Daten wird nicht die ganze Kurve sondern eine zum Kurvenende hin gelegene Teilmenge zur Bestimmung der stationären Kraft verwendet. Sofern ein instationärer (d.h. ein nicht waagerechter) Verlauf angezeigt wird, kann diese Abweichung von der Idealform auch folgende Ursachen haben: Röhre und Messzylinder sind nicht koaxial-konzentrisch, die Probe ist vertikal geschichtet inhomogen oder es liegt eine rheologische Anomalie vor. Ein exakt waagerechter Verlauf im rechten Kurventeil bedeutet i.d.R. eine valide Messung.

• 3.3. Tabelle 3, Detaildaten zur Viskositätsmessung II.

N°	Noise	H _{Start}	L _{cη}	D _{RSP}	Δ _{RSP}	Ø _{zyl.}	L _{zyl.}	Σσ _η	Σσ _{ηrel.}
1.	4,72	3,105	21,300	0,8512	0,00	14,2991	43,0800	0,0095	1,1%
2.	4,57	3,063	21,519	0,8512	-6,60E-4	14,2991	43,0800	0,0094	1,1%
3.	4,64	3,104	21,488	0,8512	-0,0402	14,2992	43,0804	0,0093	1,1%
4.	4,46	3,066	21,451	0,8511	-0,132	14,2996	43,0814	0,00907	1,1%
5.	4,40	3,048	21,408	0,8510	-0,198	14,2998	43,0821	0,0089	1,1%
6.	4,39	3,054	21,531	0,8509	-0,255	14,3000	43,0827	0,0088	1,1%
7.	3,80	3,000	21,403	0,8509	-0,293	14,3001	43,0831	0,0087	1,1%
8.	3,40	2,988	21,435	0,8509	-0,315	14,3002	43,0833	0,0086	1,1%
9.	3,93	2,995	21,532	0,8508	-0,355	14,3003	43,0837	0,0086	1,1%
10.	3,66	2,979	21,358	0,8507	-0,459	14,3007	43,0848	0,0084	1,1%
11.	4,22	3,006	21,519	0,8506	-0,639	14,3013	43,0867	0,008	1,1%
12.	3,35	3,122	21,326	0,8505	-0,713	14,3016	43,0874	0,0078	1,1%
13.	3,95	3,108	21,342	0,8505	-0,745	14,3017	43,0878	0,0078	1,1%
14.	3,82	3,159	21,202	0,8505	-0,729	14,3016	43,0876	0,0078	1,1%
15.	4,30	3,200	21,212	0,8505	-0,659	14,3014	43,0869	0,0079	1,1%
16.	4,59	3,207	21,241	0,8506	-0,564	14,3010	43,0859	0,0081	1,1%
17.	3,97	2,981	21,457	0,8507	-0,496	14,3008	43,0852	0,0083	1,1%

Tabellensymbole: Noise Mittelwert der 'Rauheit' im Messkraftverlauf [µN/mm], H_{Start} Positionshöhe der ersten Messwertes zur stationären Kraft [mm], L_{cη} Länge der Suspension, deren Flüssigkeitsreibung und Auftrieb zur Korrektur der Kraft angewendet wird [mm]. D_{RSP} Weite des Ringspalts zwischen Zylindermesskörper und Röhre bei der Temperatur [mm], Δ_{RSP} Änderung der Spaltweite durch Abweichung von der Bezugstemperatur 25°C [µm], Ø_{zyl.} Durchmesser des Messzylinders [mm], L_{zyl.} Länge des Messzylinders [mm]. Σσ_η Absolute Summe der Unsicherheitsbeiträge, die dem jeweiligen Viskositätswert beigeordnet wird [mPa·s] und Σσ_{ηrel.} relative Unsicherheit des Viskositätsmesswertes.

Die Spalte 'Noise' in Tabelle 3 stellt die Auswertung der 'Modulationen der stationären Kraft' aus Lastschwankung in aufeinander folgenden Kraftmesswerten im Verhältnis zur dabei zurückgelegten Bewegungstrecke dar (ΔF/Δs). Die folgenden Rubriken geben gemessene und berechnete geometrischen Gegebenheiten der jeweiligen Messung wieder. Die individuellen Gesamtfehlersummen werden in den beiden letzten Spalten ausgegeben; bei idealer Kalibrierung und konformem Aufbau ist der tatsächlich einzuräumende Gesamtfehler um die bedeutende Beiträge aus den geometrischen Unsicherheiten vermindert!

• 4. DICHTE - MESSUNG

Akquisitionsperiode der 17 Messwerte im Messablauf: 1 bis 15 min, Temperatur ΔT = +10,119 K
 Angabewert: ρ = 0,99553 ± 0,000082 g/cm³ (303,15 K, 97,17 kPa)
 Streuung: ±6,66 · 10⁻⁵ g/cm³ absolute bzw. 67ppm relative Standardabweichung
 Berechnung: lineare Regressionsgleichung, eindeutig temperaturabhängig.

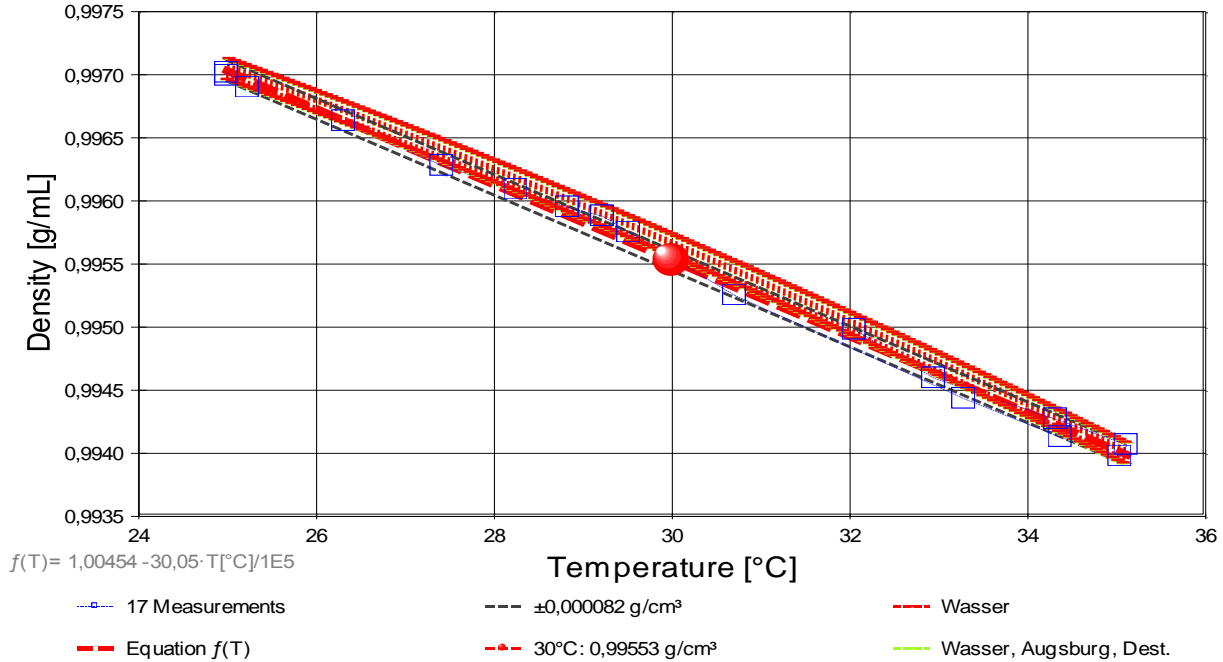
Temperaturfunktion zwischen 24,994 und 35,113 °C:

$$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]} = f(\vartheta[\text{°C}]) = 1,00454 - 30,05 \cdot \vartheta / 1E5 \quad r^2=0,9963 \quad s^2=4,44E-9$$

Der Ausdehnungskoeffizient mit $30 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ ist viel kleiner als für Flüssigkeiten normal, er bewirkt eine Dichte-Änderung von 0,30‰, entsprechend 0,00030 g/cm³ pro Grad bei der Angabetemperatur.

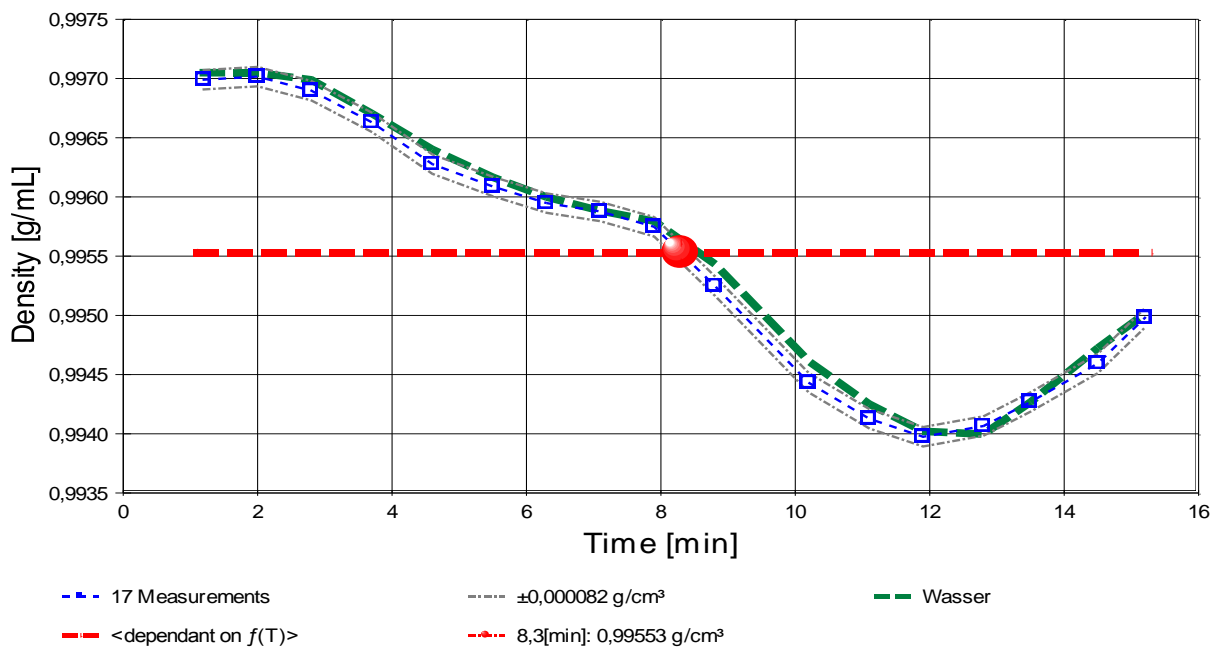
Die Messdaten werden automatisch analysiert. Ergebnis und ermittelte Formeln stellen Vorschläge dar, wobei sich aus den Umständen der Messung ggf. andere Zusammenhänge ergeben können. Der 'normale Bereich' Ausdehnungskoeffizient reicht bei 25°C etwa von 50 bis 150 10^{-5}K^{-1} . Der Korrelationskoeffizient zeigt die Qualität der gegenseitigen Abhängigkeit an (r^2 , der 'einigermaßen gut' ist), die Präzision zwischen den Messwerten und der Regressionsgleichung wird durch die Varianz (s^2) der Residuen qualifiziert - die Standardabweichung ($\sqrt{s^2}$) muss deutlich kleiner als die anzunehmende Messunsicherheit sein.

- Diagramm 6 -



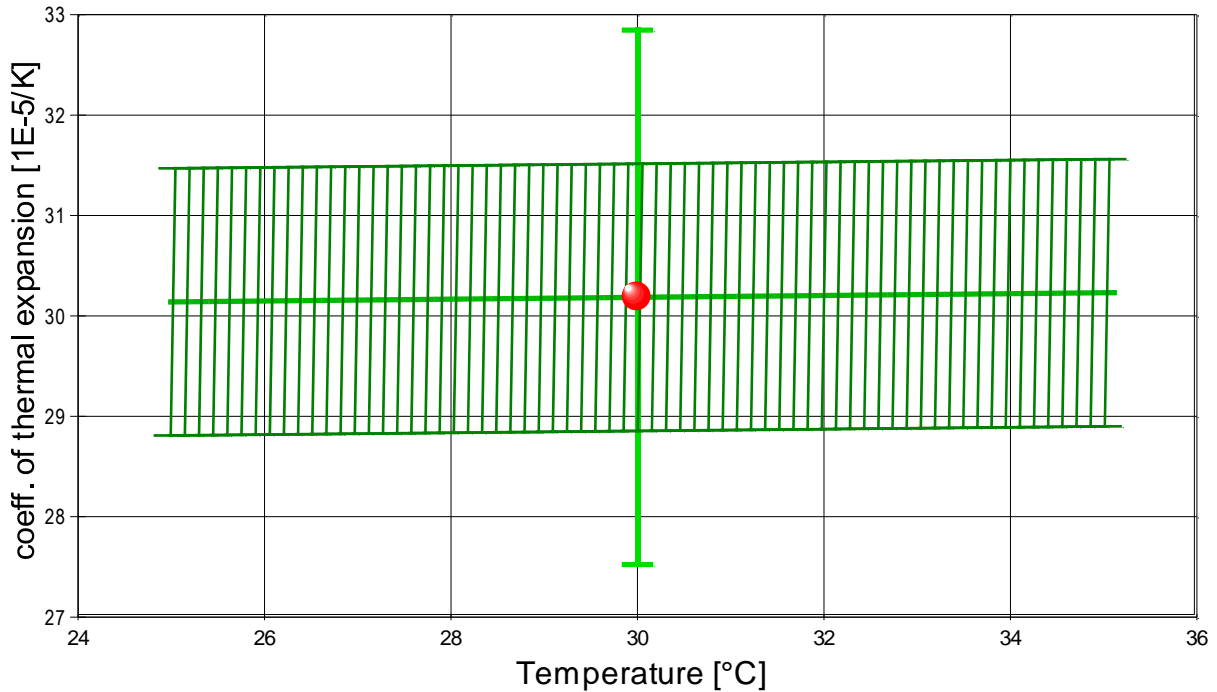
Das Diagramm 8, "rho-f(T)", oben, zeigt die 17 Dichtemesswerte als Quadratsymbol bei der jeweils beigemessenen Temperatur eingezeichnet. Der Angabewert bei 30°C für die Wasser Probe ist als Kugel abgebildet; der Bereich der Messunsicherheit wird durch gestrichelte Linien ausgewiesen. Der Verlauf der Regressionsfunktion ist als dicke Linie gezeichnet und in Strichbreite der Messunsicherheit, die Referenzfunktion von 'Wasser' (aus der Datenbank) und als Vergleich der Wertebereich der ähnlich dichten Substanz 'Wasser, Augsburg, Dest.'.

- Diagramm 7 -



Im Diagramm 7, "rho-f(t)", oben, sind die einzelnen Messwerte als Quadrate in zeitlicher Sequenz abgebildet. Um die Ausgleichsfunktion bzw. die Messwerte ist der Unsicherheitsbereich eingezeichnet.

- Diagramm 8 -



Das Diagramm 8, "k-f(T,t)" zeigt den Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten κ der Wasser Probe aus der Ableitung der Dichte-Verlaufsgleichung an. Die Breite entspricht dem hier den angenommenen Fehler. Der Angabewert ist als kugelförmiges Symbol eingezeichnet.

Aus der linearen Regressionsgleichung des Dichteverlaufs kann für den Raumausdehnungskoeffizienten eine Gleichung angegeben werden:

$$\kappa \text{ [} 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}\text{]} = f(\vartheta[\text{°C}]) = 1\text{E}5 / (3342,9 - \vartheta)$$

Die Bestimmtheit der Gleichung wird aus der Regressionsfunktion zu $\pm 1 \cdot 10^{-5}/\text{K}$ übernommen. Die relative Zunahme des Koeffizienten beträgt im Bereich der Messung konstant 0,30‰ pro Grad.

Um das Volumen bzw. eine Volumenänderung bei einer bestimmten Temperatur ϑ im gültigen Temperaturbereich zwischen 25,0 und 35,1°C vorherzusagen, kann mit dem bei der Temperatur ϑ° gegebenen Volumen $V_{0\vartheta^\circ}$ das Volumen $V_{1\vartheta}$ bei der Temperatur ϑ über das entsprechende Verhältnis der Dichten berechnet werden:

$$V_{1\vartheta} = V_{0\vartheta^\circ} \cdot (\vartheta^\circ - 3342,9) / (\vartheta - 3342,9)$$

• 4.1. Tabelle 4, Dichtemessung

N°	t	T	ρ	H	ω	$\Delta_{rel.}$	N	F_A	$F_{kor.}$
1.	1,2	24,995	0,99699	2,448	3,1	0,11‰	4	412,9601	0,0063 ‡
2.	2,0	24,994	0,99702	2,448	4,7	0,55‰	6	412,9597	0,0073 ‡
3.	2,8	25,231	0,99690	2,448	3,1	0,62‰	4	412,9668	0,0074 ‡
4.	3,7	26,311	0,99663	2,448	3,1	0,73‰	4	412,9818	0,0066 ‡
5.	4,6	27,417	0,99628	2,448	2,1	0,19‰	3	412,9930	0,0066 ‡
6.	5,5	28,250	0,99609	2,448	2,3	0,44‰	3	413,0037	0,0061 ‡
7.	6,3	28,828	0,99595	2,448	2,9	0,52‰	4	413,0133	0,0073 ‡
8.	7,1	29,223	0,99588	2,448	2,1	0,37‰	3	413,0156	0,0054 ‡
9.	7,9	29,518	0,99575	2,448	4,5	0,57‰	6	413,0223	0,0045 ‡
10.	8,8	30,708	0,99525	2,448	3,9	0,44‰	5	413,0440	0,0064 ‡
11.	10,2	33,287	0,99443	2,448	2,3	0,58‰	3	413,0838	0,0072 ‡
12.	11,1	34,371	0,99413	2,448	4,6	0,46‰	6	413,1043	0,0097 ‡
13.	11,9	35,043	0,99398	2,448	2,9	25ppm	4	413,1113	0,0076 ‡
14.	12,8	35,113	0,99407	2,448	2,1	0,71‰	3	413,1028	0,0046 ‡
15.	13,5	34,320	0,99427	2,448	2,3	0,40‰	3	413,0906	0,0044 ‡
16.	14,5	32,947	0,99459	2,448	2,1	63ppm	3	413,0709	0,0040 ‡
17.	15,2	32,054	0,99498	2,448	2,1	0,10‰	3	413,0584	0,0047 ‡

Tabellensymbole: t Zeitpunkt [min], T Temperatur [°C], ρ Dichte [g/cm³], H Positionshöhe der Messkörperunterkante über der Nullhöhe beim Dichtemesswert [mm], ω Beobachtungsdauer der Auftriebsmessung [s], $\Delta_{rel.}$ relative Dichteänderung pro Minute in der Beobachtungszeit [g·cm⁻³·min⁻¹], N Anzahl Auftriebsmesswerte, F_A gemessener Roh-Wert der Auftriebskraft [mN], $F_{kor.}$ gemessene Referenzkraft mit berechneter Korrektur für die Auftriebskraft der Messkörperaufhängung [mN].

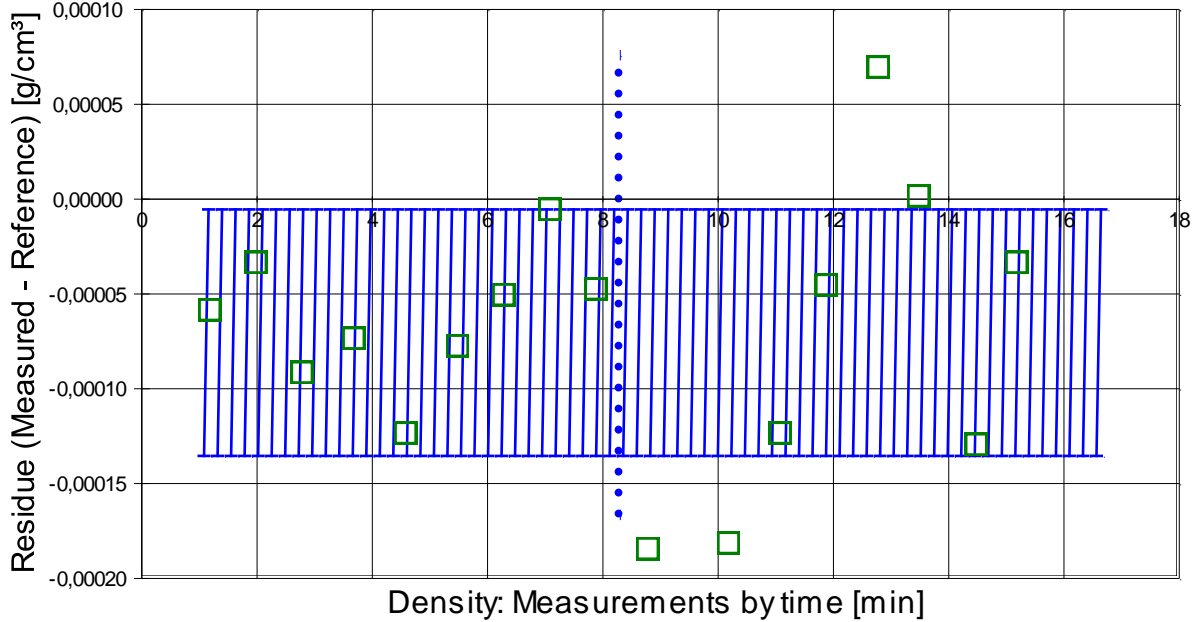
Die 'Nullhöhe' ist i.d.R. der Gefäßboden falls nicht ein Podest für den Messkörper in der Röhre eingesetzt wurde. Die zu $F_{kor.}$ nachgestellten Zeichen °, ‡ oder †, symbolisieren die jeweils angewandte Mess- und Korrekturverfahren (° für Dichtemesswerte ohne Meniskuseliminierverfahren, ‡ für Werte mit unmittelbarer und † für solche mit in Folgemessungen übernommener Eliminierung)

• 5. REFERENZ VERGLEICH

Beurteilung von Viskositäts- und Dichtemessungen anhand der Residuen: Die Differenzen zwischen Mess- und Sollwerten zum Referenzeintrag Wasser wird in den Diagrammen unten dargestellt. Die temperaturunabhängige Abbildung der Differenzwerte entspricht der zeitlichen Abfolge der Messwerte. Unterhalb zeigt eine tabellarische Aufstellung den Zahlenvergleich zum angegebenen Ergebnis, dem folgt eine Liste mit Stoffnamen aus der Datenbank mit vergleichbaren Werten.

VORSICHT Die Bedeutung des automatischen Vergleichs mit jeweiligen Referenzwerten ist extrem von der Richtigkeit und Präzision der hinterlegten Stoffdaten abhängig.

- Diagramm 9 -

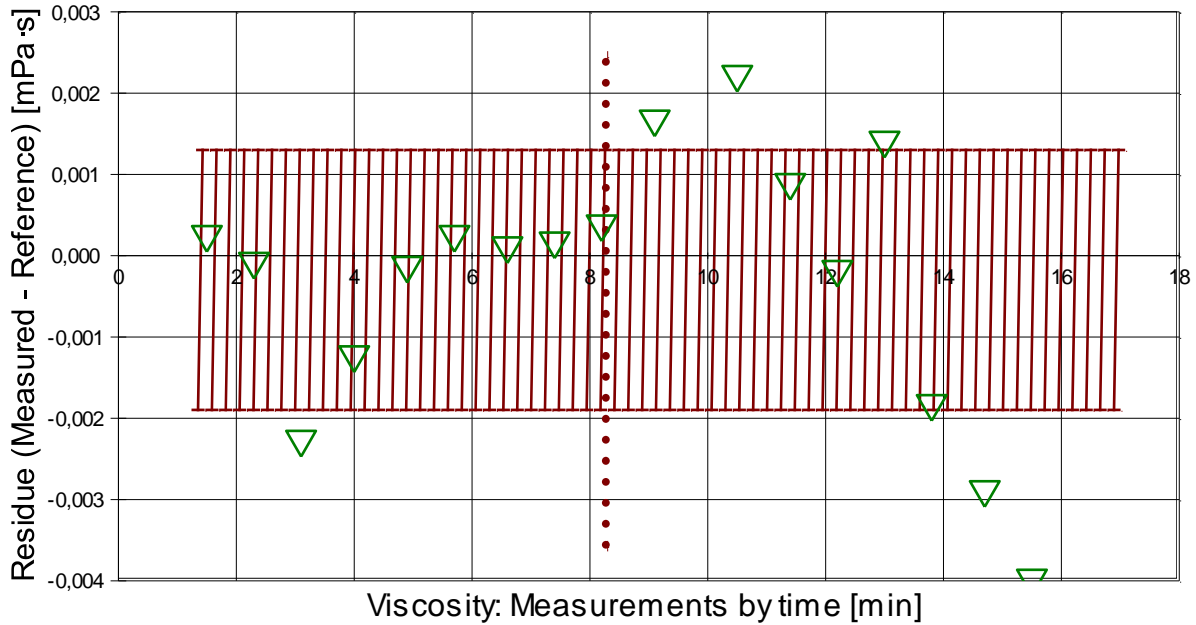


Reference values for 'Wasser' acc. to $f(T[^\circ\text{C}]) = (6.5592063\text{E-}05 \cdot T^5 - 1.1225639\text{E-}02 \cdot T^4 + 1.0026530 \cdot T^3 - 90.968893 \cdot T^2 + 679.48991 \cdot T + 9998425.9) / 1\text{E}7$

Mean and Standarddev. of Residuals: $-7,04\text{E-}5 \pm 6,5\text{E-}5 \text{ g/cm}^3$, relative: -71ppm at a spread of 65ppm

Das Chart N°9, "r-Residuen", zeigt die temperaturkompensierte Abweichungen der einzelnen Dichtemesswerte zum jeweiligen Wert des 'besten Treffers' in der zeitlichen Sequenz der Messung. In der Diagrammunterschrift ist die Berechnungsfunktion der Referenzwerte angegeben, sowie das mittlere Residuum und die Standardabweichung der Residuen, die im Diagramm schraffiert eingezeichnet ist.

- Diagramm 10 -



Reference values for 'Wasser' acc. to $f(T[^\circ\text{C}]) = 37.1941 \cdot \text{EXP}(1.35960\text{E+}11 / (273.15 + T)^4 - 1.44585\text{E+}09 / (273.15 + T)^3 + 6.04736\text{E+}06 / (273.15 + T)^2 - 1.02607\text{E+}04 / (273.15 + T))$

Mean and Standarddev. of Residuals: $-2,98\text{E-}4 \pm 1,6\text{E-}3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, relative: $-0,37\%$ at a spread of $2,0\%$

Das Chart N°10, "h-Residuen", zeigt die temperaturkompensierte Abweichungen der einzelnen Viskositätsmesswerte zum jeweiligen Wert des Referenzwertes in der zeitlichen Sequenz der Messung. In der Diagrammunterschrift ist die Berechnungsfunktion der Referenzwerte angegeben, sowie

das mittlere Residuum und die Standardabweichung der Residuen, die im Diagramm schraffiert eingezeichnet ist.

• 5.1 Vergleich mit Wasser bei 30°C

	Referenz	Messung	Δ absolut	Δ relativ	Δ / u
ρ	0,99565	0,99553	-0,00012 g/cm ³	0,1‰	1
$-\Delta\rho/\Delta T$	0,00030	0,00030	$\pm 0,00000$ g/cm ³ ·K ⁻¹	---	@

Die Datenbank liefert für ρ mit **Wasser, Augsburg, Dest.**, 0,995645 g/cm³, einen ähnlichen, präzisen, Vergleichswert, der Unterschied zum Messwert beträgt absolut 0,00011 g/cm³.

η	0,7972	0,7980	+0,0008 mPa·s	1‰	@
$-\Delta\eta/\Delta T$	0,017	0,017	$\pm 0,000$ mPa·s·K ⁻¹	---	@

Der Ergebnisvergleich mit den Angaben, die in der Referenzdatenbank zu 'WASSER' gefunden werden, stellt die Werteübereinstimmung dar. Der Unterschied wird als absolute Differenz "Probenmesswert minus Referenzwert" und als relative Abweichung angegeben. Das Symbol η steht für die Messgröße, $-\Delta\eta/\Delta T$ für die Änderung pro Temperaturgrad; die Zahl zu " Δu " gibt ggf. an, um welchen Faktor die absolute Differenz von Mess- und Referenzwert größer ist, als die angenommene Messunsicherheit. Das Zeichen "@" bringt zum Ausdruck, dass bei der Messgröße kein signifikanter Unterschied zwischen Mess- und Referenzwert auftritt.

• 5.2 Referenzwerte zu Dichte und Viskosität

-- DICHT E -- REFERENZ EN	(g/cm ³)	A B W E I C H U N G	REF. ID
1. Wasser , Augsburg, Dest. ¹	0,995645	+0,12‰	ID1253.6
2. Wasser , SMOW ¹	0,995649	+0,12‰	ID1254.4
3. Wasser ¹	0,995651	+0,12‰	ID136.1
4. Wasser (>40°) ¹	0,99566	+0,13‰	ID1274.1
5. Morpholin ²	0,9959 (25°C)	+0,37‰	ID80.3
6. 2-Nitropropan ²	0,9835 (25°C)	-1,2%	ID84.8
7. Genapol C070 ¹	0,97644	-1,9%	ID1385.8
8. Pyridin ¹	0,9731	-2,3%	ID96.6

-- V I S K O S I T Ä T	(mPa·s)	A B W E I C H U N G	REF. ID
1. Wasser ¹	0,7972	-1,3‰	ID5.6
2. Cyclohexan ¹	0,827	+3,6%	ID1163.6
3. DKD1BW_20-40 ¹	0,837	+4,9%	ID1138.0
4. Dibutylamin ¹	0,844	+5,8%	ID210.2
5. Tetrachlormethan ¹	0,847	+6,1%	ID9.1
6. Kapronsäurenitril ¹	0,853	+6,9%	ID145.5
7. Butylbenzol ¹	0,89	+12%	ID221.5
8. Brom ¹	0,898	+13%	ID1.9

1: Für 30°C berechneter Referenzwert.

(Auswahl nur aus Referenzdaten, Stand 09.01.16)

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.

• 6. ANGABEN ZUR KONFIGURATION

Messkörper: Name **MK_ESA1a**, IDN° 7022, Spaltweite 0,851 mm.

Auswertungsverfahren: Standard. Konfigurationstyp DiVA-A (N°1).

Messkörperdaten: Messzylindermasse 48,1349 \pm 0,0003 g, ~volumen 6,054 \pm 0,0005 cm³, ~durchmesser 14,2991 \pm 0,001 mm, ~länge 43,08 \pm 0,001 mm, ~kub. Ausdehnungskoeffizient 53,165·10⁻⁶K⁻¹. Messzylindersuspension: Querschnitt 0,0201 mm², Umfang 0,502 mm, Aufhängungsart: IMETER-Patentverfahren (drift- und fehlerfreie Dichtmessung).

Behälter/Röhre: Durchmesser 16,0015 \pm 0,0005 mm, ~kub. Ausdehnungskoeffizient 20·10⁻⁶K⁻¹.

Bezugstemperatur für Abmessungen und Ausdehnungskoeffizienten 25°C.

Kinetische Energie- Korrektur F_{ζ} , Faktor Zeta: $\zeta = 1,37$.

Individuelle Werte: Offset-Korrektur: $F_0 = 0,006$ mN.

Die Bedeutung der Offset-Korrektur ist vom Prüfer zu spezifizieren und hängt von der angewendeten Technik und/oder von Flüssigkeitseigenschaften ab. F_0 kann durch die Fließgrenze begründet sein (Yield Stress: $F_0 / \text{Mantelfläche} = 3,1 \cdot 10^{-3}$ Pa), den Kontaktwinkel in der Phasengrenze korrigieren ($(F_0 = p \cdot \gamma \cdot \cos\theta$; p Suspensionsumfang, γ Oberflächenspannung, θ Kontaktwinkel)) oder konvektive Kraftbeiträge beinhalten.

Höhe der Flüssigkeitssäule über der Nulllage: 72,5 mm, max. Bewegungstrecke in der Phase: 29,5 mm.

Messunsicherheiten des Ergebnisses: Die Unsicherheit der Viskositätsangabe ist als Mittelwert der Messunsicherheiten der Einzelmessungen angegeben ($\pm 0,009$ mPa·s); die Messunsicherheit der Dichte ($\pm 0,000082$ g/cm³) stammt von den Unsicherheitsangaben zu Messkörpervolumen und -Masse, der Massebestimmung und der Temperatur.

Die Messunsicherheit des einzelnen Viskositätsmesswertes wird aus folgenden Unsicherheitsquellen bestimmt: 1.: der geometrischen Toleranzangaben zu Messkörperdurchmesser, 2.: zur Länge und 3.: zum Radius des Gefäßes. Individuell aus 4.: der Standardabweichung der Messkraft ($\sigma_{F_{1/2}}$), 5.: der Exzentrizität pauschal zu 0.5% (v.M.), 6.: der Unsicherheit der Kalibrierung zu 0.5% (v.M.), 7.: der Geschwindigkeitsangabe zu 0.1%, 8.: pro Grad Temperaturmessunsicherheit werden 5% (v.M.) angesetzt. - Die Gesamtunsicherheiten einer Messung wird als Wurzel der Quadratsumme der Einzelfehler berechnet diese sind summarisch angegeben in der Spalte σ_{η} von 3.2. Tabelle 2, Detaildaten zur Viskositätsmessung I. und in den jeweiligen Diagrammen eingezeichnet.

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 Anzahl der Werte weniger 1. Sofern nicht anders bezeichnet werden für \pm (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 papierden 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 14662, Datenbank imeterData32) auffindbar und als Referenz oder Vergleich nutzbar. Ggf. nachfolgende ausgegebene Informationen enthalten, je nach Einstellungen und Berichtsvorlage (Stil = 'modern'), verschieden detaillierte Begleitinformationen, wie die Angaben zur Ausführung der Messung, den Audit-Trail und Hinweise zur Prüfmittelüberwachung.

IMPro Execution & Audit-Trail

Data created by execution of the IMPro "**DiVA-A1, 14.11.15, 129998**", type 5/0. Time Period of the Accomplishment: Nov., 14. 2015 between 19:45:24 and 20:01:17, elapse time: 20 minutes. Automatic self-repetition of the IMPro - the 2. Repetition. IMPro break by user in command line N°955. The complete Report first was presented on Nov., 14.15 at 20:10. Audit-Log: The Original data is unchanged, nevertheless there are entries to the Log, made while the IMPro was executing:

--- Automatic entries to experiment log from the running IMPro ---

#Repetition of the measurement, Start 19:45:24.

Meas.Body face touches Surface at $H = 39,009$ [mm] (= Top level), Weight there 42,4892 [g].

Tare of Tappet+Weighing adapter = 9,6849 [g], Contact height $H = 68,464$ [mm] (= zero level), 19:46:00 = 0,6 [min].

==> Configuration at IMPro's End <==

50 Cycles á 5 Measurements, T(Start),(End) 25, 25 [°C], Precision 25 [°C],Auto-Thermostat 0, Start rate, Final rate 100, 100 [1/s],

CS-Measurement 89,4024281612495 [Pa], Repeated Visco.-Meas 0, Random rate: 0, Halts/Pauses between Cycles 0 [s],

~Measurements 0 [s], ~Visco 0 [s]. Mixing 0, coax check -1, speed test 0.

The Number **14662** refers to the Recordset in the Database '**imeterData32**' where all Informations can be retrieved at any time.

Prüfmittel

Das Wägesystem (WZA224) wurde 0,5 Stunden vor dieser Messung von M. Breitwieser justiert. Die letzte vollständige Prüfung der Positioniervorrichtung von **IMETER** (ID23903733) erfolgte am 01.06.15. Systemdaten: Auflösung des Wägesystems 0,1mg, Messunsicherheit¹⁾ 0,2mg, Dichte der Justiermasse¹⁾ 8,000 g/cm³, Luftdichte vgl. Tabelle unten; Umrechnungen von Masse nach Kraft mit dem Wert 9,80769m/sec² für die Fallbeschleunigung¹⁾. Pt100-Temperaturmessung: Auflösung 0,001[K], Messunsicherheit $\pm 0,01$ [K], $R^\circ 100,0018$ [Ohm], AutoCal 60[min] (BN°3, -10/100°C, 4S, FS15, Offset: -0,0361). Die Messauflösung der sekundären Temperaturmessung beträgt 0,01K, die Unsicherheit¹⁾ 0,03K. Akquisitions-Softwareversion IMETER 7.0.52, LizenzN° *3037-4759*, Windows 6.2- Betriebssystem auf PC Ser.N°6995684 (C, SSD).

meteorologische Angaben, Luftdichte:

1. 0,8 min : ϕ 57,66%, Temp. 21,42°C, p_a 96,707 kPa, ρ_{air} 1,13744 kg/m³
2. 5,1 min: ϕ 57,49%, Temp. 21,48°C, p_a 96,700 kPa, ρ_{air} 1,13714 kg/m³
3. 9,4 min: ϕ 56,96%, Temp. 21,44°C, p_a 96,694 kPa, ρ_{air} 1,13731 kg/m³
4. 14,1 min: ϕ 57,15%, Temp. 21,46°C, p_a 96,69 kPa, ρ_{air} 1,13719 kg/m³

Obige Zusammenstellung gibt Atmosphärendaten für den Aufstellort wider; es bedeuten ϕ relative Luftfeuchte(r.H.), Temp. Lufttemperatur und p_a absoluter Luftdruck, ρ_{air} die Luftdichte Die Ablesungen wurden automatisch durch das i-SIF ausgeführt..

Report created by IMETER