



©2024 IMETER - MessSysteme
Tel. (+49)(0) 821/706450

www.imeter.de

IMETER Anwendungen

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 Bewegungsgeschwindigkeit 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 automatisierten Dosierungen. In der Messung wird eine Menge reinen Wassers vorgelegt. Die jeweilige Ermittlung der Oberflächenspannung, die Messung, Temperaturregelung, Dosierung, Vermischung etc. und die Ergebnisdarstellung erfolgen vollautomatisch.

Das Dokument zeigt einen automatischen IMETER-Prüfbericht. 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 Modellersprache, 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, indem nicht nur das Messen, Steuern und Regeln, sondern auch die beurteilungsreife Ergebnisdarstellung automatisiert ist.

IMETER ist für die Zusammenarbeit mit ML-KI-Tools zur Analyse komplexerer Datenlagen prädestiniert. Durch den Einsatz von Zufalls-Reihenfolgen und variierenden Stellgrößen (z.B. Geschwindigkeit, Pausenzeiten ...) können aus unübersichtlichen Zusammenhängen, Stoffeigenschaften mit relativ wenigen Messungen abgeleitet werden. – Oder, denkbar, man lässt sich das IMPro (=Messprogramm) durch eine KI vorschlagen?

IMETER - intelligenter messen.



IMETER V.5.5 rev.230

automatic Report (D65C76W16312B), IMETER / MSB Breitwieser, Augsburg, 30. Jun 24

ID N° 273 - Surface Tension / CMC

Polydocanol

Vorlage 48,1g Wasser.

Determination: CMC-Measurement in 'Wasser'

Result: CMC_{24,98°C} = 0,0468 g/L, γ_{CMC} = 29 mN/m

Report

Automatisch generierter Bericht mit Erklärungen. Diese sind formatiert wie dieser Text.

• 1. Eigenschaft und Methode

Die *Oberflächenspannung* γ ist die kohäsiv wirkende Kraft, die eine flüssige Phase zusammenhält und die zwischenmolekularen 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 Drahttring 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 $\Delta\rho$ zwischen Probe und Luft bzw. dem gesättigten Dampf. Für den exakten Oberflächenspannungswert wird auf

den Wert der Maximalkraft ein Korrekturfaktor f_k angewendet. Zur Behebung der systematischen Abweichung gibt es verschiedene Algorithmen, benannt nach ihren Entwicklern. Zu bevorzugen ist die Berechnung nach *Young-Laplace-Petzoldt* oder *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 ggf. ein Kalibrierfaktor f_c durch Justierung der Anzeige mittels einer Standardflüssigkeit eingesetzt. Das ausgewählte Berechnungsverfahren wird in diesem Bericht nebst aller Eingangsdaten angegeben.

Angewandtes Verfahren und Ergebnisberechnung: Im Messgefäß wird eine bestimmte Menge des Lösemittels (Wasser) vorgelegt und temperiert. Zuerst wird die Oberflächenspannung des Lösemittels bestimmt, um den Ausgangszustand sicherzustellen. Dann wird die (oft) verdünnte Lösung der grenzflächenaktive Substanz (ein Tensid oder eine Präparation) zudosiert und eingemischt. Nach jeder Zugabe wird die Oberflächenspannung gemessen, die mit steigender Konzentration in der Regel abfällt. - Die Messung ermittelt aus der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Dosis eine bestimmte kritische Konzentration, die 'CMC' (*kritische Mizellenkonzentration*), bei der un stetige 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 globuläre, 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 besonders wichtige Kennzahl eines Tensids, er charakterisiert Effektivität bzw. Wirkung oder die Reinheit und gilt als *Konzentrationseinheit* für das Tensid bzw. die Zubereitung.

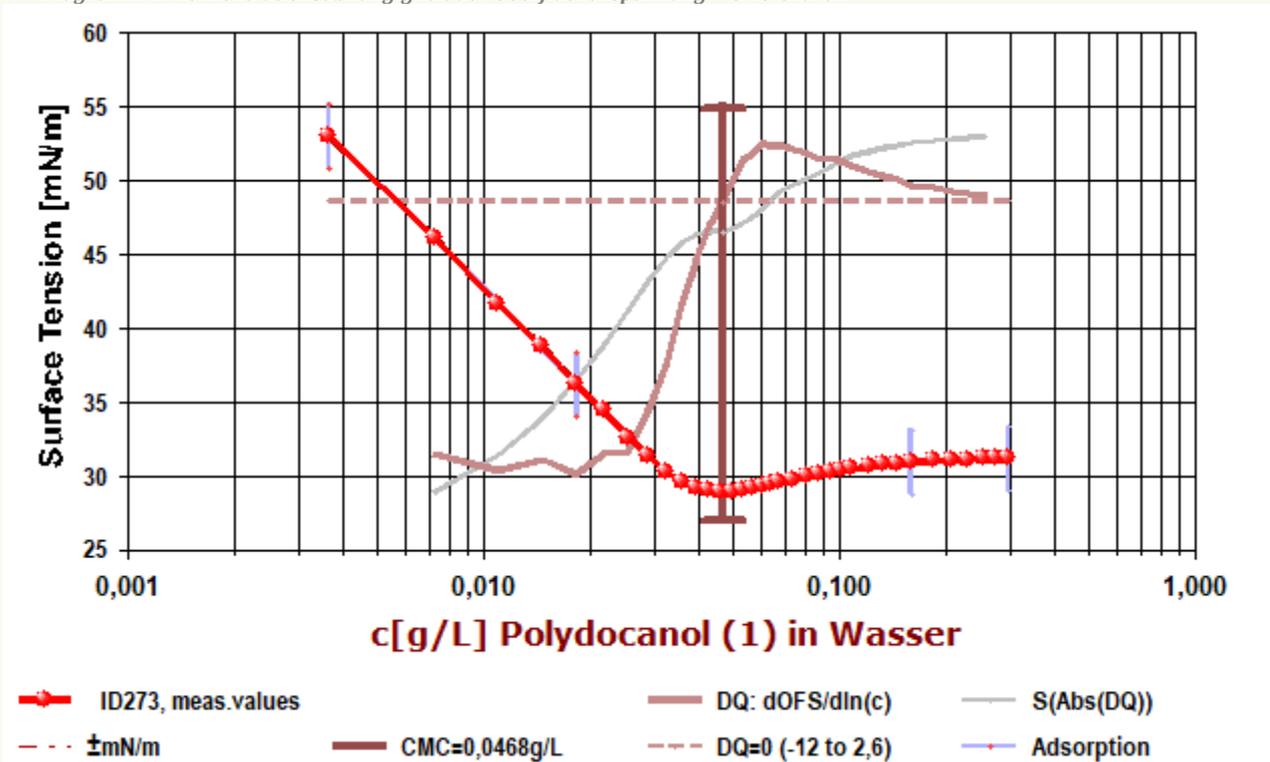
• 2. Bestimmung der CMC

Die CMC wurde zu 0,0468 g/L bestimmt. Sie gilt für die Temperatur 25,0°C. Der Wert wurde automatisch über den Differenzenquotient $\Delta\gamma/\Delta\ln(c)$ ermittelt. Aus seinem Werteverlauf wurde die CMC durch das Oberflächenspannungs-Minimum (*Nulldurchgang* von $d\gamma/d\ln(c)$) bestimmt.

Charakteristische Werte von Oberflächenspannung und Konzentration:

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

- Diagramm 1. Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung - 'CMC-ChartA'



Das Diagramm **CMC-ChartA** 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.

Setting, Stoffmengen & Konzentrationen

Vorlage: Wasser, Masse 48,2 g, angegebener Wägewert 48,1 g, Volumen 48,34 cm³, Dichte 0,997048 g/cm³.

Zudosierung: Polydocanol (1), 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 8,38 g (8,39 cm³), 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.

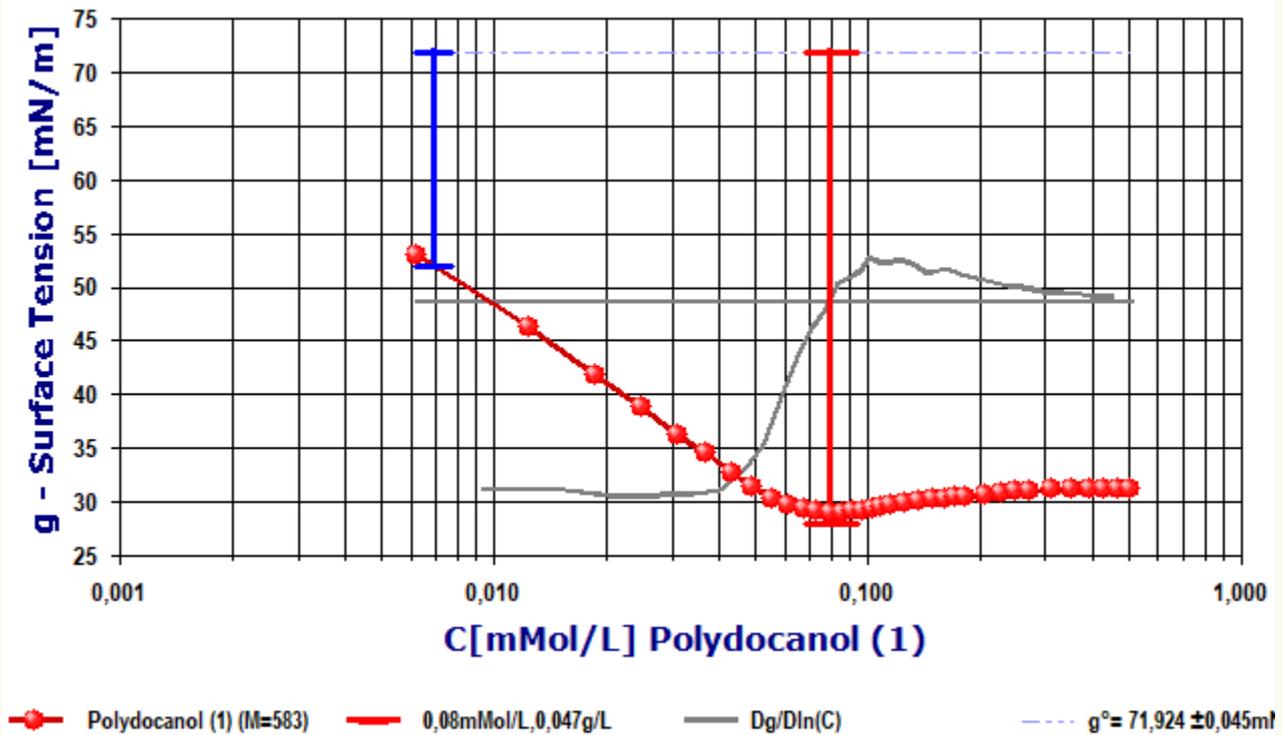
Konzentrationsbereich der Messung: 0,00367 bis 0,297 g/L,

Endkonzentration: 0,2975 ± 0,0003 g/L (= 6,36 × CMC). Angenommene Dichtezunahme durch die Dosierung, insgesamt 0,0004 g/cm³ (0,35‰).

Die Zusammenfassungen (oben) stellen Ergebnisse und Umstände der Messung 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 γ_{min} kann bei der Bestimmungsmethode auftreten. Die alternative CMC-Bestimmung verwendet den Wendepunkt von $\Delta\Gamma/\Delta c$. In Ausnahmefällen - und wenn lediglich wenige Messwerte vorliegen - wird noch die traditionelle (bei nicht 100% reinen Tensiden sehr unsichere) Extrapolationsmethode angewandt.

- Diagramm 2. Molare Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung - 'CMC-Plot / Molar2'



- 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 (γ^0); 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^0 , Q^0). 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 (γ^0-20). Das ist diejenige Tensidkonzentration, die den Ausgangswert um 20 Einheiten reduziert ('Rosen's Efficiency').

Abfolge der Dosiervorgänge, beigemessener γ -Werte, zeitliche Bezüge, jeweils vorliegende Konzentrationen sowie (Mess-)Unsicherheiten.

Tabelle 1: Dosierung und Wirkung

- Die erste Datenzeile der Tabelle enthält mit "-2,9 (5)" und " γ^0 71,92mN/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 ausgeführt.

N°	Δm [g]	U_m [%]	$t_{\Delta c}$ [min]	Δt_γ [min]	$\bar{\gamma}$ mN/m	c [g/L]	U_c [%]	Vol, c [cm ³ ,%]
1.	---	---	---	-2,9 (5)	71,92	0	0	<48,34 cm ³ >
2.	0,0882	1,1%	6,7	1,4	52,96	0,00367	1,0%	3,7 ppm
3.	0,0882	1,1%	8,3	1,4	46,13	0,00732	0,73%	7,3 ppm
4.	0,0882	1,1%	9,9	1,4	41,65	0,01096	0,6%	11 ppm
5.	0,0882	1,1%	11,4	1,4	38,78	0,01459	0,52%	15 ppm
6.	0,0882	1,1%	12,9	1,4	36,16	0,01821	4,7‰	18 ppm
7.	0,0882	1,1%	14,4	1,4	34,38	0,02181	4,3‰	22 ppm
8.	0,0882	1,1%	15,9	1,4	32,60	0,0254	3,9‰	25 ppm
9.	0,0882	1,1%	17,4	1,4	31,36	0,0290	3,7‰	29 ppm
10.	0,0882	1,1%	18,9	1,3	30,24	0,0325	3,5‰	33 ppm
11.	0,0882	1,1%	20,4	1,3	29,57	0,0361	3,3‰	36 ppm
12.	0,0882	1,1%	21,9	1,3	29,19	0,0396	3,2‰	40 ppm
13.	0,0882	1,1%	23,3	1,3	29,02	0,0432	3,0‰	43 ppm
14.	0,0882	1,1%	24,8	1,3	28,94	0,0467	2,9‰	47 ppm
15.	0,0882	1,1%	26,3	1,3	28,95	0,0502	2,8‰	50 ppm

16.	0,0882	1,1%	27,8	1,4	29,07	0,0537	2,7‰	54 ppm
17.	0,0882	1,1%	29,3	1,3	29,12	0,0571	2,6‰	57 ppm
18.	0,0882	1,1%	30,7	1,3	29,28	0,0606	2,6‰	61 ppm
19.	0,0882	1,1%	32,2	1,3	29,41	0,0640	2,5‰	64 ppm
20.	0,0882	1,1%	33,7	1,3	29,52	0,0675	2,4‰	68 ppm
21.	0,1765	0,57%	35,2	1,3	29,73	0,0743	2,2‰	75 ppm
22.	0,1765	0,57%	36,7	1,4	29,96	0,0811	2,1‰	81 ppm
23.	0,1765	0,57%	38,2	1,3	30,09	0,0879	2,0‰	88 ppm
24.	0,1765	0,57%	39,7	1,3	30,22	0,0946	1,9‰	95 ppm
25.	0,1765	0,57%	41,3	1,3	30,34	0,1012	1,8‰	0,1‰
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	31,05	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‰	0,3‰

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_c) gibt die Dauer in Minuten zwischen dem Dosierzeitpunkt und dem nachfolgendem Messwert an. In der Spalte (6. $\bar{\gamma}$) wird der gemessene (Mittel-)Wert der Oberflächenspannung in der Einheit [mN/m] angegeben. Mit (7. c) wird die Konzentration so angegeben wie sie sich direkt aus den Massen, Volumen und Dichten ergibt (ideale Mischung). Die Stellenzahl ist formatiert nach der beigeordneten relativen Unsicherheit (8. $\pm\%$), die aus der Fehlerfortpflanzung der individuellen Einzelfehler, die zu Vorlagen-, Dosier- und Entnahmemengen sowie zu Konzentrationsangaben angegeben wurden, ermittelt ist. Die Konzentrationsunsicherheit nimmt i.d.R. bei relativ hohen Dosierungen ab. 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. Wägwerte ('w') werden über Flüssigkeits-, Luft- und Kalibriergewichtsdichte jeweils in wahre Massen umgerechnet. Die letzte Spalte gibt zur Orientierung die Konzentration als Massen-Mischungsverhältnis (m/m) an.

Besonderheiten: Spalte 5 Δt_c , 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. - $\bar{\gamma}$ gibt ggf. Mittelwerte an. Einzelheiten zu den Messwerten und dem Verfahren finden sich im Abschnitt weiter unten, der sich die Einzelmessdaten auseinandersetzt. Sofern in der Dosierphase mehrere Messwerte ohne Dosierung aufeinander folgen, werden Mittelwerte in dieser Art angegeben.

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

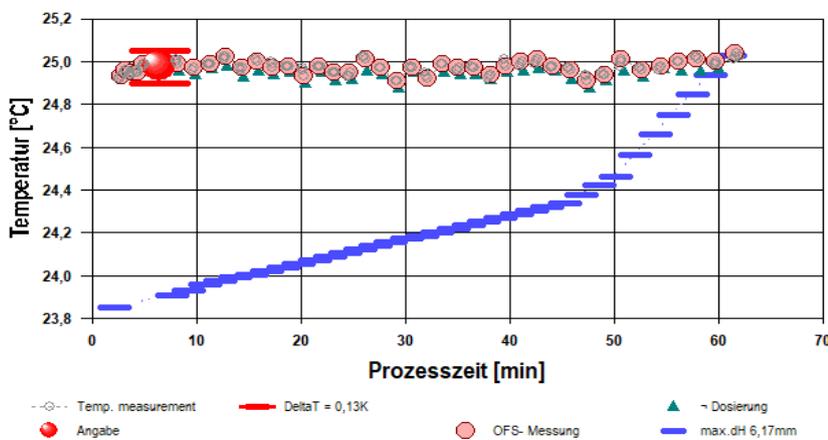
--- Einzelheiten über die Messungen der Oberflächenspannung ---

• 3. Übersicht, Temperatur

Die Oberflächenspannung wurde 40-mal gemessen, Nettodauer des Messablaufs eine Stunde; Temperaturverlauf blieb im gesamten Zeitraum in etwa isotherm bei 25,0°C. Die Streuung als rel. Standardabweichung der den Messwerten zugeordneten Temperatur beträgt 1,2‰ (Mittelw.: 24,98±0,03°C)

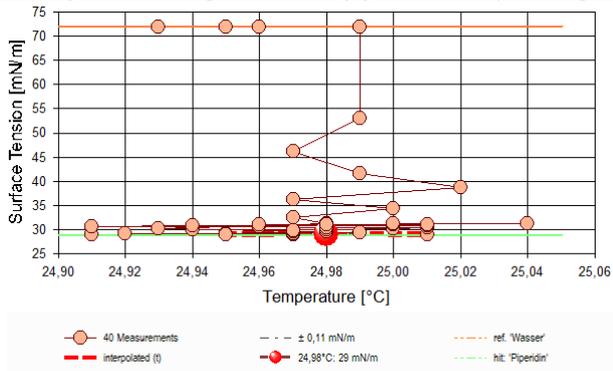
- Die Angabe des 'Temperaturverlaufs' stellt die während der Messung registrierten Temperaturwerte dar (Maximalwert: 25,04°C, Minimalwert: 24,91°C). Dem hingegen bezieht sich die 'Streuung' auf den Verlauf der Temperatur zu Zeitpunkten der Messwerte.

- Diagramm 3. Temperaturverlauf und Übersicht - 'Temperaturprofil'



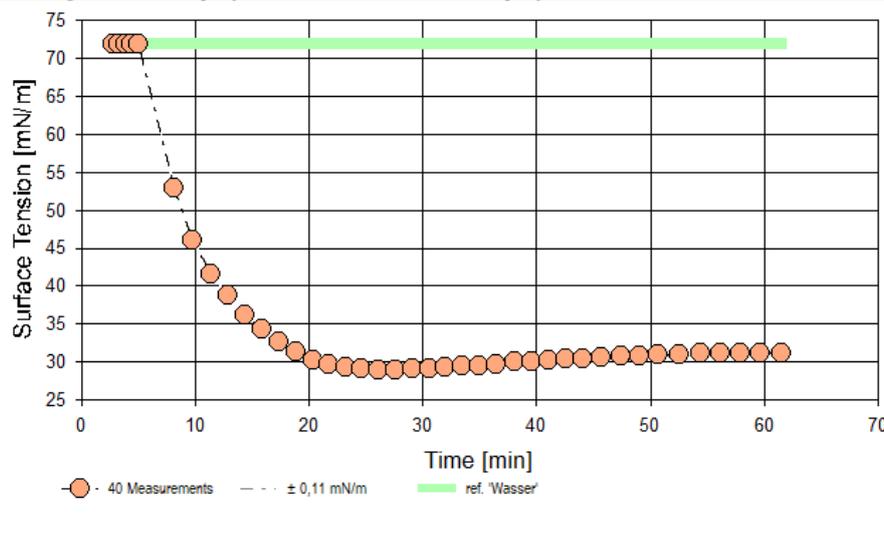
- Im Diagramm "Temperaturprofil" wird eine Übersicht zum zeitlichen Verlauf der Vorgänge und der jeweils aufgezeichneten Temperatur gezeigt. Die Zeitachse beginnt mit dem Startzeitpunkt dieser Messung. -- Die Kreismarkierungen zeigen die einzelnen Temperaturmesswerte an, die kugelförmigen Marken stehen für Zeitpunkt und Temperaturzuordnung jeweiliger Messwerte der Oberflächenspannung. Eine größere kugelförmige Markierung gibt den Zeit/Temperatur-Angabewert in der Dokumentation des gesamten Messprozesses an. Waagerechte rote 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 (max.dH) beträgt 6,174 mm. Diese zusätzliche Auswertung ermöglicht, Niveauperänderungen z.B. durch Dosierungen, Verdunstung, Absorption, Temperaturänderungen und/oder Änderungen des Kontaktwinkels zur Gefäßwand anzuzeigen. - Die '+'-Zeichen markieren jeweilige Dosier- und Entnahmezeitpunkte mit relativer Temperatur des dosierten Stoffes.

- Diagramm 4. Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung - 'Temperaturverlauf'



- Das Diagramm "Temperaturverlauf" zeigt die einzelnen Messwerte der Oberflächenspannung als Kreissymbole in Abhängigkeit von der Temperatur an. Um den Angabewert ($\gamma_{24,98^\circ\text{C}} = 29 \text{ mN/m}$) ist der Bereich der Messunsicherheit als dünn gestrichelte Kreislinie dargestellt. Als fein schraffierter Bereich ist der Datenbank-Referenzwert von 'Wasser' in der Breite der angenommenen Messunsicherheit eingezeichnet. In gleicher Weise ist 'Piperidin' eingezeichnet, das gemäß Datenbank eine bessere Übereinstimmung mit dem Angabewert aufweist.

- Diagramm 5. Zeitprojektion der Messwerte - 'Zeitprojektion²'



- Im Diagramm "Zeitprojektion²" sind die einzelnen Messwerte als Kreissymbole in der zeitlichen Reihenfolge eingetragen. Um die Messwerte ist der Bereich der Messunsicherheit eingezeichnet.

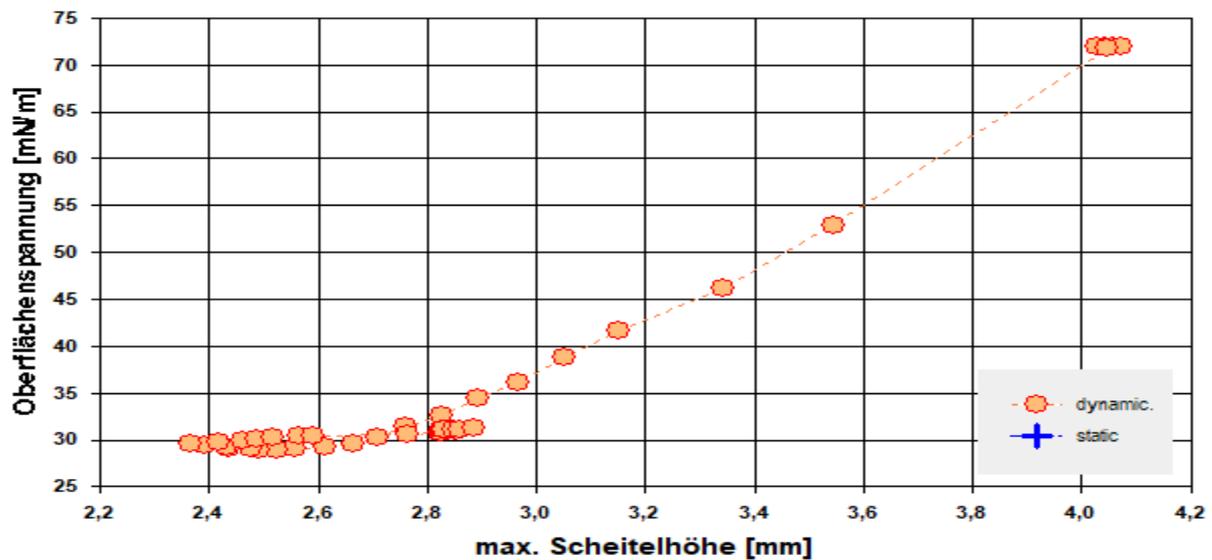
Tabelle 2: Protokoll der Mess- und Ergebnisdaten

N°	t [min]	ϑ [°C]	n_{Pos}	ΔZ [mm]	$H_{F\text{max}}$ [mm]	$W(F\text{max})$ [mg]	γ [mN/m]	$\tau_{\text{rel.}}$ [s]	$\Delta\rho$ [g/cm ³]
1.	2,7	24,93	44	0,972	4,04	935,74	71,94	3,1	0,9959
2.	3,2	24,96	58	0,988	4,03	935,53	71,92	3,0	0,9959
3.	3,8	24,95	57	0,978	4,06	936,09	71,97	3,1	0,9959
4.	4,3	24,95	57	0,976	4,07	935,72	71,94	3,2	0,9959
5.	4,9	24,99	78	0,991	4,05	934,73	71,85	3,2	0,9958
6.	8,1	24,99	78	0,992	3,55	704,55	52,96	3,5	0,9959
7.	9,7	24,97	78	0,991	3,34	619,52	46,13	3,8	0,9959
8.	11,3	24,99	77	0,979	3,15	563,81	41,65	4,1	0,9959
9.	12,8	25,02	78	0,992	3,05	527,66	38,78	3,8	0,9959
10.	14,3	24,97	77	0,982	2,97	494,37	36,16	4,5	0,9959
11.	15,8	25,00	78	0,991	2,89	471,81	34,38	4,2	0,9959
12.	17,3	24,97	78	0,991	2,83	448,79	32,60	3,9	0,9959
13.	18,8	24,98	78	0,990	2,76	433,08	31,36	3,7	0,9959
14.	20,3	24,93	78	0,992	2,71	418,66	30,24	3,4	0,9959
15.	21,7	24,98	78	0,950	2,67	409,96	29,57	4,1	0,9959
16.	23,2	24,95	77	0,979	2,61	404,89	29,19	4,1	0,9959
17.	24,6	24,95	77	0,979	2,56	402,65	29,02	3,8	0,9959
18.	26,1	25,01	78	0,990	2,52	401,65	28,94	3,6	0,9959
19.	27,6	24,97	78	0,992	2,49	401,80	28,95	3,5	0,9959
20.	29,1	24,91	77	0,979	2,48	403,37	29,07	3,4	0,9960
21.	30,6	24,97	78	0,992	2,43	404,06	29,12	4,3	0,9960
22.	32,0	24,92	77	0,979	2,43	406,08	29,28	4,2	0,9960
23.	33,5	24,99	77	0,982	2,39	407,86	29,41	4,0	0,9960
24.	35,0	24,97	77	0,947	2,36	409,33	29,52	3,7	0,9960
25.	36,5	24,97	78	0,992	2,42	412,08	29,73	4,1	0,9960
26.	38,1	24,94	78	0,991	2,46	415,04	29,96	4,3	0,9960
27.	39,6	24,98	78	0,991	2,49	416,67	30,09	3,4	0,9960

28.	41,1	25,00	78	0,990	2,52	418,31	30,22	3,6	0,9960
29.	42,6	25,01	77	0,976	2,56	419,91	30,34	3,7	0,9960
30.	44,1	24,98	78	0,991	2,59	421,35	30,45	3,9	0,9960
31.	45,7	24,96	78	0,992	2,77	423,42	30,61	3,7	0,9960
32.	47,4	24,91	78	0,991	2,82	425,05	30,74	4,0	0,9960
33.	49,0	24,94	78	0,990	2,83	426,19	30,82	4,0	0,9960
34.	50,7	25,01	77	0,979	2,85	427,08	30,89	4,1	0,9960
35.	52,6	24,96	78	0,990	2,84	428,65	31,02	4,1	0,9961
36.	54,4	24,98	78	0,991	2,83	429,13	31,05	4,0	0,9961
37.	56,2	25,00	78	0,990	2,83	429,99	31,12	4,0	0,9961
38.	57,9	25,01	78	0,990	2,85	430,31	31,14	4,1	0,9961
39.	59,7	25,00	78	0,991	2,86	430,62	31,17	4,2	0,9962
40.	61,6	25,04	78	0,991	2,88	430,84	31,18	4,3	0,9962

In der Tabelle gibt t den Zeitpunkt des Messwertes und ϑ die zugehörige Temperatur an. n_{Pos} steht für die Anzahl der Kraft/Positionswerte der Messkurvenabtastung über die Strecke Δz . Die Spalte $H_{F_{\text{max}}}$ gibt die Lamellenhöhe im Parabelscheitel der Messkurve über dem Flüssigkeits-Nullniveau an. An dieser Stelle beträgt das Gewicht der Lamelle $W_{(F_{\text{max}})}$ und dieses entspricht der so gemessenen Oberflächenspannung γ . Die Zeitspanne τ_{rel} gibt die Dauer beim Auszug der Lamelle bis zum Erreichen der Maximalkraft an. In der Spalte $\Delta\rho$ ist die Dichtedifferenz (d.h. der Dichte von Wasser abzüglich der Luftdichte) bei der Temperatur angegeben.

- Diagramm 6. Lamellenhöhe in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung - 'Lamellenhöhen²'



- Das Chart "Lamellenhöhen²" stellt die Oberflächenspannung in einen Zusammenhang mit der 'Lamellenhöhe' im Punkt der maximalen Kraft bzw. Spannung. Die Abhängigkeit ist in der Regel proportional; die Lamellenhöhe wird teilweise von der Gefäßoberfläche beeinflusst. Größere Streuungen im Werteverlauf zeigen eine unruhige Umgebung oder ungeeignete Ermittlungseinstellungen der Grenzflächenlage an (Nullniveau-Bestimmung); systematische Änderungen deuten je nach Umständen auf Effekte von Messgeschwindigkeitsvariationen oder auch die Bildung einer 'Oberflächenhaut' hin. - Beim Bestimmungsverfahren zur Pegelposition der Phasengrenze durch das Tastverfahren von unten (aus der Phase), wird die Höhe 0 (Nullniveau) durch den Kontakt der Ringoberseite mit der Phasengrenze definiert. Deshalb ist die Ringdrahtdicke (=0,37 mm) bei diesen absoluten Niveau-Höhen in Betracht zu ziehen.

• 4. Auswertungsverfahren & Messkörper

Berechnung: 'Harkins & Jordan' - Originaltabellen.

Messring: Ring N°1, mittlerer Ringradius $R = 9,54$ mm, Drahtradius $r = 0,185$ mm, linearer Ausdehnungskoeffizient $\alpha = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Anwendung des geometrischen Korrekturfaktors $f_G = 1,0021$; Innendurchmesser des Messgefäßes $\varnothing = 43,0$ mm.

Vorlagensubstanz: Wasser, Dichte $\rho = 0,997048 \text{ g/cm}^3$ (bei $24,98^\circ\text{C}$); 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 Messring beziehen sich auf die Bezugstemperatur 25°C . Von der Flüssigkeitsdichte wird stets die zur Messung vorliegende Luftdichte ρ_a abgezogen. Die Berechnung der Dichte ρ zur jeweils vorliegenden Temperatur erfolgt mittels vorhandener Referenzdaten zu Wasser automatisch. Hierzu wird die Gleichung ' $\Delta\rho [\text{g/cm}^3] = f(\vartheta[^\circ\text{C}]) = (99983.952 + 1695.2577 \cdot \vartheta - 0.79905127 \cdot \vartheta^2 - 4.6241757 \text{E-}3 \cdot \vartheta^3 + 1.0584601 \text{E-}5 \cdot \vartheta^4 - 2.8103006 \text{E-}8 \cdot \vartheta^5) / (1 \text{E}5 + 1688.7236 \cdot \vartheta) - \rho_a$ ' verwendet. 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.

Tabelle 3: Zu Berechnung und Klassifikation der einzelnen Messwerte

N°	F_{max} [mN]	F_{bz} [mN]	f_k -	v_z [mm·s ⁻¹]	X [mm]	t_x [s]	ΩK -
1.	9,1009	-0,0765	0,9377 h	0,203	-	-	¹ pD
2.	9,0999	-0,0755	0,9377 h	0,203	-	-	¹ pD
3.	9,0966	-0,0843	0,9378 h	0,203	-	-	¹ pD

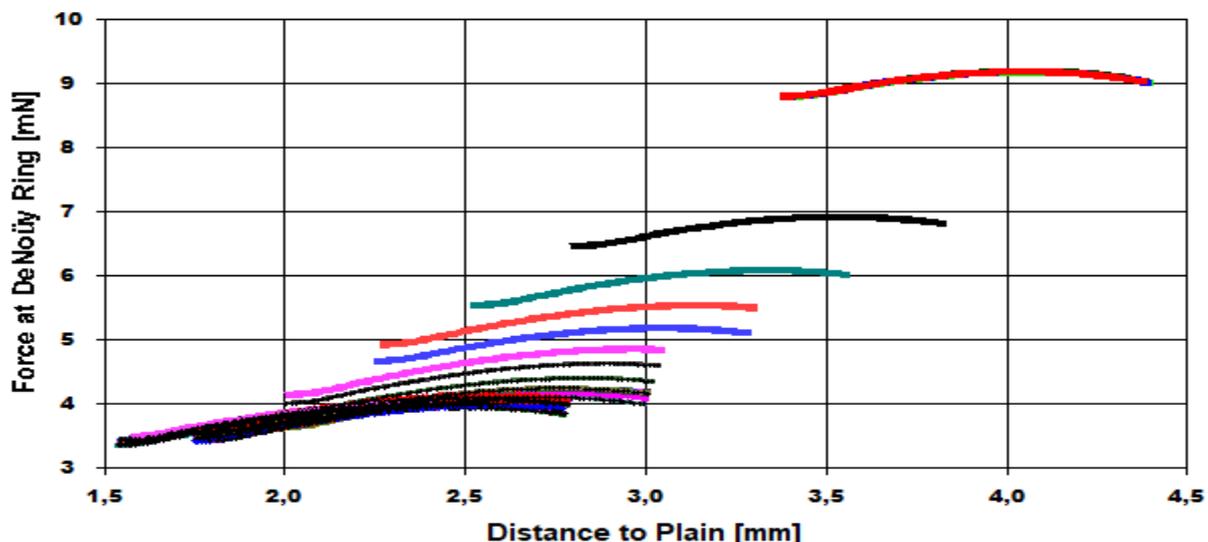
4.	9,0949	-0,0824	0,9377 h	0,203	-	-	¹ pD
5.	9,0900	-0,0775	0,9376 h	0,203	-	-	¹ pD
6.	6,8453	-0,0647	0,917 h	0,203	-	-	¹ pD
7.	6,0143	-0,0618	0,9082 h	0,203	-	-	¹ pD
8.	5,4728	-0,0569	0,9011 h	0,203	-	-	¹ pD
9.	5,1221	-0,0530	0,8965 h	0,203	-	-	¹ pD
10.	4,7976	-0,0510	0,8921 h	0,203	-	-	¹ pD
11.	4,5774	-0,0500	0,8888 h	0,203	-	-	¹ pD
12.	4,3526	-0,0490	0,8859 h	0,203	-	-	¹ pD
13.	4,1994	-0,0481	0,8832 h	0,203	-	-	¹ pD
14.	4,0590	-0,0471	0,8811 h	0,203	-	-	¹ pD
15.	3,9757	-0,0451	0,8799 h	0,203	-	-	¹ pD
16.	3,9278	-0,0432	0,8793 h	0,203	-	-	¹ pD
17.	3,9069	-0,0422	0,879 h	0,203	-	-	¹ pD
18.	3,8991	-0,0402	0,8789 h	0,203	-	-	¹ pD
19.	3,9025	-0,0382	0,8789 h	0,203	-	-	¹ pD
20.	3,9188	-0,0373	0,8791 h	0,203	-	-	¹ pD
21.	3,9276	-0,0353	0,8792 h	0,203	-	-	¹ pD
22.	3,9484	-0,0343	0,8794 h	0,203	-	-	¹ pD
23.	3,9659	-0,0343	0,8796 h	0,203	-	-	¹ pD
24.	3,9822	-0,0324	0,8798 h	0,203	-	-	¹ pD
25.	4,0102	-0,0314	0,8801 h	0,203	-	-	¹ pD
26.	4,0392	-0,0314	0,8806 h	0,203	-	-	¹ pD
27.	4,0572	-0,0294	0,8808 h	0,203	-	-	¹ pD
28.	4,0733	-0,0294	0,8811 h	0,203	-	-	¹ pD
29.	4,0899	-0,0284	0,8813 h	0,203	-	-	¹ pD
30.	4,1060	-0,0265	0,8815 h	0,203	-	-	¹ pD
31.	4,1263	-0,0265	0,8818 h	0,203	-	-	¹ pD
32.	4,1433	-0,0255	0,8821 h	0,203	-	-	¹ pD
33.	4,1544	-0,0255	0,8822 h	0,203	-	-	¹ pD
34.	4,1652	-0,0235	0,8823 h	0,203	-	-	¹ pD
35.	4,1815	-0,0226	0,8826 h	0,203	-	-	¹ pD
36.	4,1882	-0,0206	0,8826 h	0,203	-	-	¹ pD
37.	4,1956	-0,0216	0,8828 h	0,203	-	-	¹ pD
38.	4,2007	-0,0196	0,8828 h	0,203	-	-	¹ pD
39.	4,2048	-0,0186	0,8828 h	0,203	-	-	¹ pD
40.	4,2078	-0,0177	0,8829 h	0,203	-	-	¹ pD

F_{max} gibt den korrigierten Messwert der Maximalkraft an; dessen Kraftbezugswert wird mit F_{bz} ausgegeben (Berechnung: $\gamma = f_c \cdot f_k \cdot (F_{max} - F_{bz}) / (4\pi \cdot R)$). Der Faktor f_k , der die Ringgeometrie und Dichteverhältnisse berücksichtigt, kann nach verschiedenen Rechenverfahren bestimmt werden, die jeweils in technischen Normen vorgeschrieben sein können. Um die Herkunft des Faktors f_k kenntlich zu machen, wird ein angehängtes Zeichen zugefügt: **h** steht für (interpolierte) Werte aus den original Harkins und Jordan Tabellen ('**h**' 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 IMETER/Petzoldt'schen Lösungsalgorithmus, der die zugrundeliegenden Differenzialgleichung adressiert sowie **w** für die unkorrigierte 'F/2U'-Berechnung des Näherungswertes. Mit **v**, wird die Abzugsgeschwindigkeit angegeben, also die Geschwindigkeit, mit der Ring und Flüssigkeitsoberfläche zur Messung auseinander bewegt wurden. Falls während des Lamellenauszugs ein Bruch der Flüssigkeitlamelle auftrat, gibt **X** die Bruchhöhe und **tx** 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 'x' 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 Kommentarfunktion (auch nach der Messung) dem Bericht beigelegt sein.

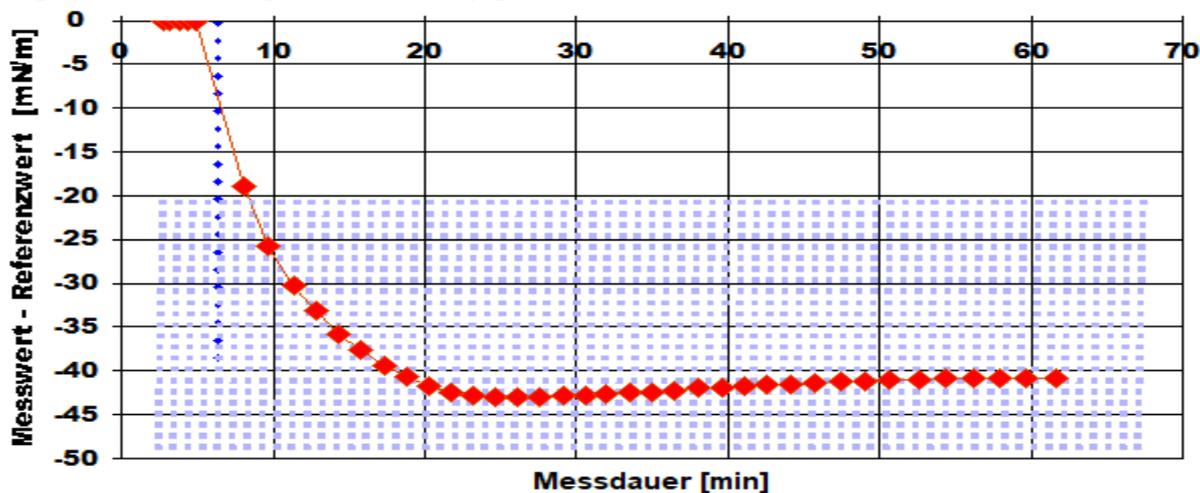
- Diagramm 7. Messkurven - Grundlage der Bestimmung der Oberflächenspannung - 'Measuring Curves'²¹



- Im Diagramm "Measuring Curves²ⁿ" werden die zu Grunde liegenden einzelnen Kraftmesswerte als 'Messkraft' gegen 'Lamellenhöhe' für alle Messpunkte der 40 Messkurven dargestellt. Eine Messkurve beschreibt einen Oberflächenspannungswert. Die Lamellenhöhe ist der über Kraft, Dichte und Gefäßoberfläche korrigierte Abstand der Ebene der Ringoberseite zum NullNiveau der Flüssigkeitsoberfläche. Qualität und Korrektheit einer Messung zeichnen sich durch glatte, konvexe Kurvenzüge im Bereich der Kraftmaxima aus.

• 5. Referenzdatenvergleich

- Diagramm 8. IST/SOLL-Vergleich in zeitlicher Abfolge der Messwerte - 'DeltaChart'



Reference values for "Wasser" acc. to $f(T[^\circ\text{C}])=235.8 \cdot (1-(T+273.15)/647.096)^{1.256} \cdot (1-0.625 \cdot (1-(T+273.15)/647.096))$
 Mean and Standarddev. of Residuals: $-34,8 \pm 14$ mN/m, relative: -1,2-fach at a spread of 48%

Temperaturangaben beziehen sich auf die Skala der ITS-90. **Standardabweichungen:** Verschiedentlich werden Regressionsfunktionen mit Standardabweichungen bzw. Varianzen qualifiziert. Diese Angaben werden berechnet aus der Summe der Quadrate der Abweichungen der Einzelwerte zu jeweils berechneten Funktionswerten dividiert durch die Anzahl der Werte weniger 1. Sofern nicht anders bezeichnet, werden für \pm (Standardmess-)Unsicherheiten einfache Standardabweichungen - ohne Erweiterungsfaktoren - angegeben, d.h. die Überdeckung betrifft 67% normalverteilter 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.

Programm

Data created during execution of the IMPro "CMC-Polydocanol", type 1/40. Measuring process performed accordingly.

Prüfmittel

Das Wägesystem (WZ224-CW) wurde zuletzt 50 Sekunden nach Beginn dieser Messung von imeter justiert.

IMETER ID16405542: Technische Daten: Auflösung des Wägesystems 0,1 mg, Messunsicherheit (Linearität) 0,2 mg, Dichte der Justiermasse ρ_{cal} 8,000 g/cm³, Luftdichte ρ_{air} 1,2 kg/m³; Schwerebeschleunigung g 9,80769 m/s². 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).

• 6. Kommentar/Bewertung/Interpretation

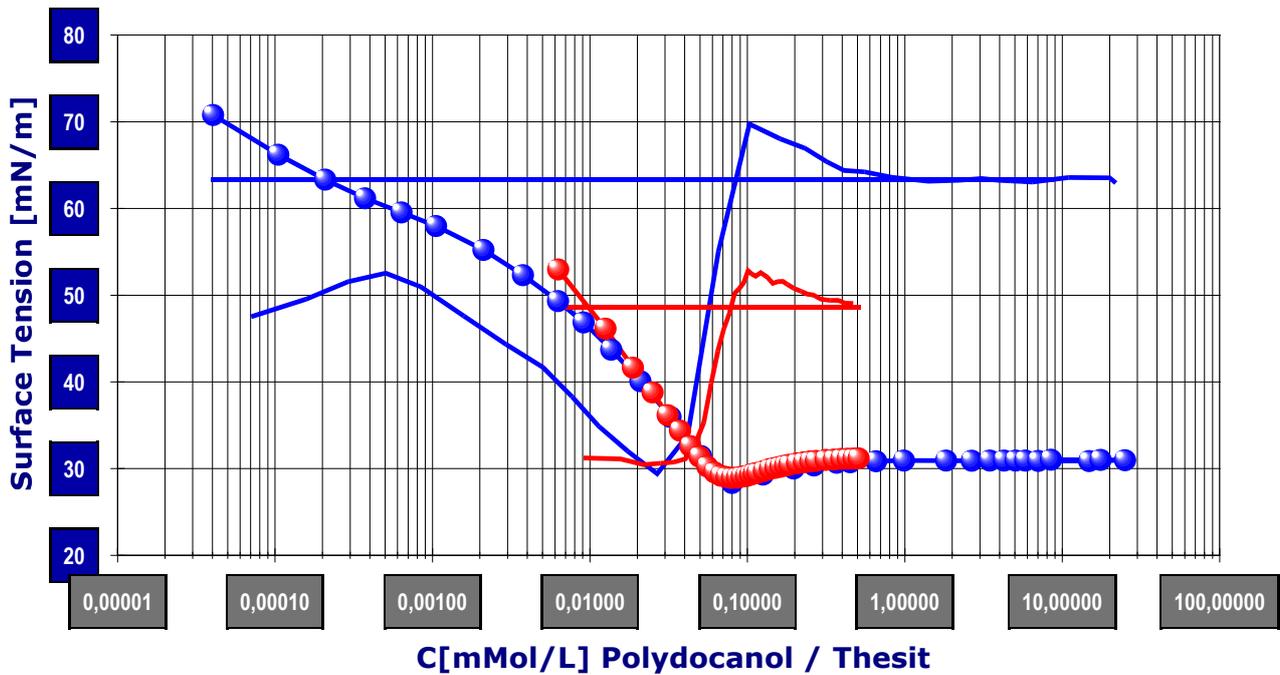
Eine schnelle und genaue Messung. Die redundanten Werte bei höherer Konzentration könnten ggf. reduziert werden wodurch die CMC-Messung für QS-Aufgaben noch schneller ablaufen kann.

"Nachtägliche Anmerkungen" sind Bemerkungen eines Anwenders, die nach Abschluss zur Dokumentation hinzugefügt wurden.

Report created by IMETER

„Der automatische Bericht präsentiert die Datenlage und führt eine (Vor-)Interpretation aus. Die Tabellendaten sind in Spalten Tab-separiert und können direkt z.B. in Excel oder mit einem KI-Assistenten 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, Energie und Nerven, gibt Sicherheit und fördert Entdeckungen.



273,9207

Zwei Messungen an Polydocanol-proben, 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 immanente Konzentrationsmarken, die sich zur Qualitätssicherung von Tensiden und Formulierungen eignen.



Messtechnik - nachhaltig zusammengefasst

Intelligenter messen.

- ◆ [Feststoff- und Flüssigkeitsdichte](#), [Ausdehnungskoeffs.](#)
- ◆ [Grenz-, Oberflächenspannung und ~Energie](#)
- ◆ [Viskosität, Rheologie, Konsistenz, Textur](#)
- ◆ [\(Aus-\)Härtungszeit, Porosität, Sorptivität](#) u.v.a.
- ◆ [freie und spezifische Automationen](#)

©2024 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