



USCT-III - Temperaturkalibrierung

Julian Koop, Julian Merz, Maximilian Schmitt

Abschlussdokumentation der Kooperationsphase 2023/2024

Durchgeführt am Institut für Prozessdatenverarbeitung und
Elektronik (IPE) am KIT

Betreut von Michael Zapf

18. September 2024

1 Abstract

The USCT-III is an ultrasonic sound computer tomography device designed to detect early-stage breast cancer. The machine needs a sound propagation medium which is used both for calibration and for real measurements. The properties of this propagation medium and especially the speed of sound need to be known in advance for both of these processes to achieve higher quality results. The current propagation medium used thus far is water, whose speed of sound exhibits a significant dependence on the temperature of the medium. This paper explores the possibility and practical implications of using an ethanol-water mixture as an alternative medium, using speed of sound measurements already conducted by others. An equation is developed to quantify the temperature dependence of the speed of sound of materials, and a countermeasure to evaporation is being proposed. Our research suggests that at a weight percentage of 12.616 % w/w and within the temperature range of ± 1 °C of a woman's average body temperature, the expected speed of sound deviation drops from 0.9527 m/s to $5.1861 \cdot 10^{-3}$ m/s, thus eliminating the need for detailed temperature analysis of the medium. However, the real accuracy of the speed of sound heavily relies on the degree to which the current weight percentage of the medium is known. To achieve an expected speed of sound deviation of 1 m/s maximum a weight percentage deviation of 0.251 % is required. This weight percentage error is near constant though, which means that it can theoretically be alleviated after already having performed a measurement.

Inhaltsverzeichnis

1	Abstract	1
2	Einstieg	4
2.1	Das Ultraschallcomputertomographie-III-Gerät	4
2.2	Unser Forschungsauftrag	4
2.3	Auswirkungen der Forschung	5
2.4	Klärung verwendeter Symbole	5
3	Literaturrecherche	6
3.1	A. Giacomini	6
3.2	Martin, Spinks et al.	7
3.3	Erich C. Meister	8
3.4	J.Tong et al.	9
4	Material und Methoden	11
4.1	Planung und Vorgehen	11
4.2	Anwendungsfälle	11
4.3	Optimales Mischverhältnis	12
4.4	Messfehler J. Tong	15
4.5	Mischprozess	15
4.5.1	Anforderungen an den Mischprozess	15
4.5.2	Volumenmischung	15
4.5.3	Gewichtsmischung	17
4.5.4	Umwandlung der 20 L in konkrete Massen für Ethanol und Wasser .	19
4.6	Mischverhältnisfehler bei Ethanol	19
4.6.1	Fehler – generelle Mischunsicherheiten	19
4.6.2	Fehler – Qualität von Ausgangsethanol	23
4.6.3	Kombination von Mischverhältnisfehlern	24
4.7	Fehlerkette	25
4.7.1	Wasser	25
4.7.2	Ethanol-Wasser	25
4.8	Eigener Schallgeschwindigkeitsfit	26
4.8.1	Filterung des Signals	26
4.8.2	Relativmessungen	27
4.8.3	Aufbau	28
4.9	Verdunstungsexperiment	31
4.10	Blasenbildung	32

5	Ergebnisse	33
5.1	Optimales Mischverhältnis	33
5.2	Mischverhältnisfehler bei Ethanol	34
5.3	Verdunstungsexperiment	36
5.4	J. Tong Verifikation	36
5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	38
6	Diskussion	39
6.1	Vergleichstabellen	39
6.2	Optimales Masseverhältnis	40
6.3	Mischverhältnis-Fehler	40
6.4	J. Tong Verifikation	41
6.5	Verdunstungsexperiment	41
7	Danksagung	42
8	Literatur	43
A	Vertikaler Fehler	44
A.0.1	Fehler durch quantisierte Spannung	44
B	Code	46
B.1	calculate_functions.m – J. Tong Fit Implementierung	46
B.2	weight_percentage_to_weight.py – Python-Script für den Mischprozess .	49
C	Herleitung der Ausgangsethanol-Fehlerformel	52

2 Einstieg

2.1 Das Ultraschallcomputertomographie-III-Gerät

Brustkrebs ist die statistisch gesehen am häufigsten auftretende Krebsart bei Frauen. Aktuelle Methoden der Brustkrebsfrüherkennung wie z.B. die Röntgenmammografie können entweder die erzeugten Bilder nur zweidimensional darstellen oder sind in ihren Fähigkeiten zur Früherkennung begrenzt. Ein dreidimensionales Bild, welches durch die Magnetresonanztomografie geliefert wird, besitzt keine Wirtschaftlichkeit und ist schlicht zu teuer. Das Ultraschall-Computertomographie-Gerät (Abkürzung USCT-III), welches künftig zur Früherkennung von Brustkrebs eingesetzt werden soll, strebt eine preiswerte, schnelle und möglichst akkurate 3D-Bildgebung zur frühzeitigen Erkennung von Tumoren an. Hierbei wird die Brust der Patientin in einen halbkugelförmigen Messzylinder, der mit einem flüssigen Medium gefüllt ist, mit ringförmigen angeordneten Ultraschallsensoren getaucht. Die Veränderung der Signale durch die unterschiedlichen Gewebeschichten wird im Anschluss ausgewertet und führt zu einem rekonstruierten 3D-Bild der weiblichen Brust.

2.2 Unser Forschungsauftrag

Während eines bestimmten Zeitpunktes konnten an den Oberflächen der Transducer Temperaturdifferenzen von ± 0.55 °C gemessen werden. Die genauen Temperaturen sind Abbildung 1 zu entnehmen.

Dazu kann über die Zeit hinweg angenommen werden, dass weitere Schallgeschwindigkeitsänderungen entstehen. Insgesamt wird von ± 1 °C Schallgeschwindigkeit ausgegangen. Dies führt bei Wasser bei Raumtemperatur zu einer maximalen Schallgeschwindigkeitsabweichung von ± 6.133 m/s. Unser Auftrag war es, ein optimaleres Medium als Wasser hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit zu finden.

Hierbei gilt es zu beachten, dass die Schallgeschwindigkeit des Mediums, anders als z.B. bei herkömmlicher 2D-Ultraschall-Bildgebung in der Medizin eine signifikante Rolle einnimmt. Dies hängt damit zusammen, dass z.B. Ultraschallgel sehr dünn aufgetragen wird und die Zeit, in der sich der Schall innerhalb des Gels befindet, dementsprechend gering ist. Im Vergleich dazu legt der Schall innerhalb der 20 L des Mediums beim USCT-III-Gerät eine signifikante Strecke zurück.

XYZ plot of temperature in °C against position

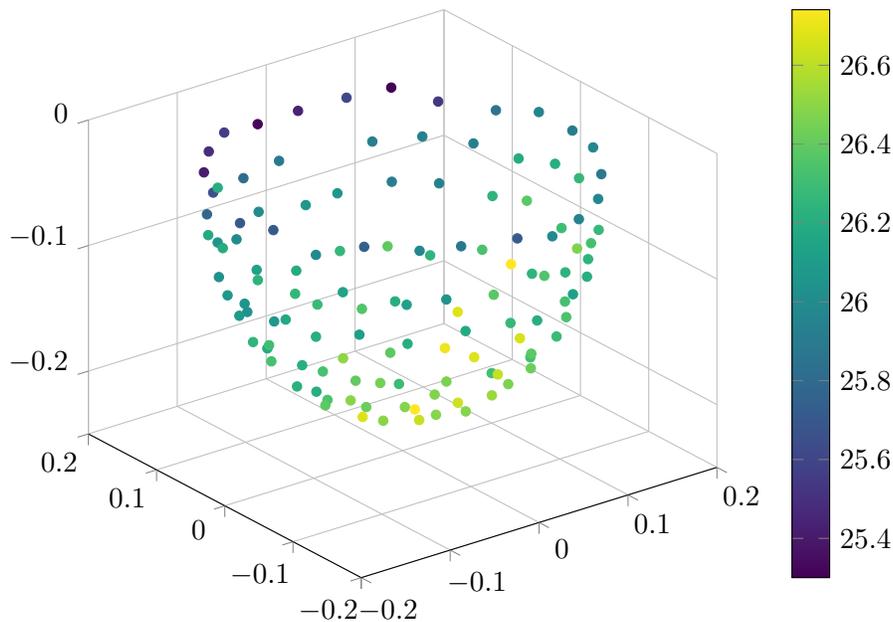


Abbildung 1: Temperaturen in Abhängigkeit von der Position. Temperaturen können nur an der Oberfläche der Hemisphäre des USCT-Gerätes gemessen werden. Oben ist das Medium durch Verdunstung kälter als unten.

2.3 Auswirkungen der Forschung

Ein positives Ergebnis der Forschung könnte bei einer künftigen Verwendung des USCT-Geräts zu einer genaueren Auflösung und damit zu einer besseren Früherkennung von Tumoren in der weiblichen Brust führen. Auch könnten ähnliche Anwendungen, welche ähnliche oder die gleichen Probleme beschäftigen, diesen Lösungsansatz nutzen und auf ihren anwendungsspezifischen Fall anpassen.

2.4 Klärung verwendeter Symbole

Im Folgenden wird das Symbol ξ für das Mischverhältnis von Ethanol und Wasser verwendet, es wird folgendermaßen definiert:

$$\xi = \frac{m_{Ethanol}}{m_{Wasser} + m_{Ethanol}}$$

Weiterhin bezeichnet die Funktion $c(T, \xi)$ die Schallgeschwindigkeit innerhalb einer Ethanol-Wasser-Mischung mit der Temperatur T in °C und dem Mischverhältnis ξ , wobei als Einheit m/s verwendet wird.

3 Literaturrecherche

3.1 A. Giacomini

Bereits im Jahr 1941 wurden Experimente von G.W. Willard zur Änderung der Schallgeschwindigkeit von Wasser-Ethanol-Gemischen mit unterschiedlichen Ethanolanteilen bei einer Temperaturänderung durchgeführt und dokumentiert. Der Autor hatte zuvor festgestellt, dass die Schallgeschwindigkeit von Wasser mit steigender Temperatur nahezu linear zunimmt und bei Ethanol linear sinkt. Hieraus kann gefolgert werden, dass es ein Mischverhältnis geben könnte, bei welchem Temperaturveränderung zu einer geringen Veränderung der Schallgeschwindigkeit führen müsse[4]. Durch den Vergleich der mittleren Temperatur Koeffizienten im Intervall von 5 °C bis 45 °C von Alkohol und Wasser wurde vom Autor des Artikels (A. Giacomini) ein optimales Mischverhältnis von 17 % (Gewichtsprozent) errechnet und durch den Vergleich mit Willards Forschungsergebnissen bestätigt. Ein Versuch mit einer Alkohol-Wasser-Mischung mit 17.35 % zeigte eine Ähnlichkeit mit der prognostizierten Verhaltensweise. Diese Arbeit legt durch ihre Experimente und Folgerungen, dass es ein Mischverhältnis geben sollte, welches über einen breiten Temperaturbereich (5°C bis 45°C) eine konstante Schallgeschwindigkeit haben könnte. Die Ergebnisse des Papers sind in Abbildung 2 zu finden.

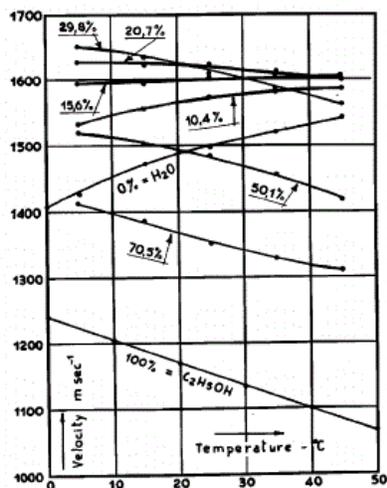


FIG. 1.

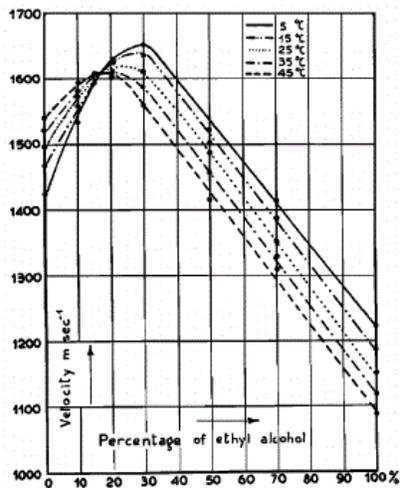


FIG. 2.

Abbildung 2: Ergebnisse von A. Giacomini. Der linke Graph zeigt $c(T)$ für verschiedene Mischverhältnisse, der rechte $c(\xi)$ für verschiedene Temperaturen.

3.2 Martin, Spinks et al.

In der von Martin und Spinks 2001 veröffentlichten Arbeit wurde von ihnen die Schallgeschwindigkeit in Gemischen mit einer ausgewählten Temperatur und einem ausgewählten Mischverhältnis mit einem im Vergleich zu den Ergebnissen Willards geringen Messfehler gemessen. In dieser Arbeit ging es um die Verwendung eines solchen Gemisches zu Kalibrierungszwecken, sodass diese lediglich Vergleichswerte besteuern konnte[6]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 zu finden.

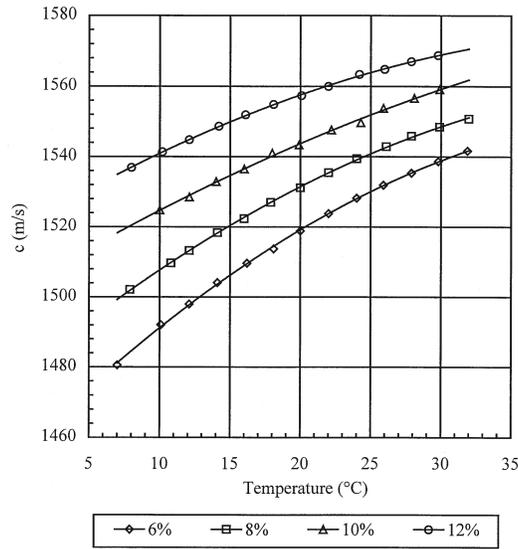


Abbildung 3: Martin Spinks et al. Schallgeschwindigkeiten abhängig von der Temperatur in verschiedenen Ethanol-Wasser-Mischungen (Konzentrationsangaben in Volumenprozent)

3.3 Erich C. Meister

In einer weiteren Arbeit, die 2015 von der ETH Zürich veröffentlicht wurde, wurde die Schallgeschwindigkeit von Wasser und Ethanol über einen Temperaturbereich von 20 °C und 50 °C mithilfe eines Echometers untersucht[7]. Diese Ergebnisse bestätigten Giacomini's Ergebnisse. Wasser zeigte über diesen Temperaturbereich einen nicht-linearen Anstieg der Schallgeschwindigkeit, während hingegen Ethanol einen linearen Abfall der Schallgeschwindigkeit aufzeigte. Meister griff die Idee Giacomini's auf und versuchte in einem neuen Experiment eine optimale Ethanol-Wasser-Mischung zu finden. Hierbei wurden Ethanol-Wasser-Mischungen mit unterschiedlichem Ethanolgehalt jeweils auf 22.2 °C und 27.6 °C erhitzt und die Schallgeschwindigkeit des Gemischs gemessen. Mithilfe einer polynomialen Kurvenanpassung wurde ein Wert von 14.8 % \pm 0.3 % (w/w) bestimmt, der eine Temperaturunabhängigkeit von 25 °C besitzt. Mit diesem Ergebnis wird der Messwert (17%) von A. Giacomini korrigiert. Dennoch ist dieses Ergebnis nicht vollständig für unseren Anwendungsfall geeignet, da Temperaturen jenseits der 30 °C zu erwarten sind. Außerdem sagt der Vergleich von Schallgeschwindigkeiten zwischen 22.6 °C und 27.6 °C wenig über die Veränderungen dieser zwischen den Schranken dieses Temperaturintervalls aus. Ebenfalls ist die Verwendung der Änderungsrate der Schallgeschwindigkeitsfunktion hinsichtlich der Temperatur als kein geeignetes Kriterium anzusehen, da einerseits die Krümmung nicht berücksichtigt wird und sich mithilfe der Änderungsrate keinerlei statistische Aussagen zu

dem zu erwartenden Fehler machen lassen können. Es könnten also immer noch Temperaturschwankungen auftreten. Trotzdem zeigen alle drei bisher besprochenen Experimente, dass es ein geeignetes Mischverhältnis geben sollte, welches bei Temperaturschwankungen von ± 2 °C keiner großen Schwankung der Schallgeschwindigkeit unterliegt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 zu finden.

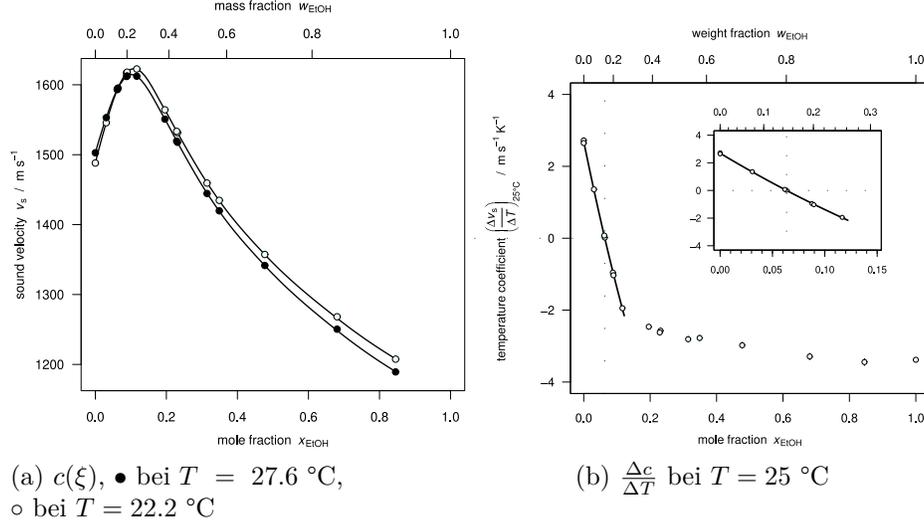


Abbildung 4: Zentrale Forschungsergebnisse von Erich C. Meister.

3.4 J.Tong et al.

Die Forschenden veröffentlichten 2010 eine weitere Arbeit, in welcher sieben Gemische mit einer Ethanolkonzentration von 7 % bis 40 % w/w in einem Temperaturintervall von 10 °C bis 50 °C betrachtet wurden[8]. Mit einer Temperaturänderung von 0.3 K/min und 60 Messungen pro Minute sowie mehreren zyklischen Messungen während des Temperaturanstieges und des Temperaturabfalls wurde eine Regressionsfunktion bestimmt, welche die Schallgeschwindigkeit einer Ethanol-Wasser-Mischung hinsichtlich des Mischverhältnisses und der Temperatur auf 10^{-5} m/s genau bestimmen kann. Diese sagt die Schallgeschwindigkeit eines Wasser-Ethanol-Gemischs mithilfe von Informationen über die Temperatur und das Mischverhältnis (in Gewichtsprozent) voraus. Die Genauigkeit der Schallgeschwindigkeitsmessungen beläuft sich auf ± 0.25 m/s. Die Ergebnisse von J. Tong sind in Abbildung 5 zu finden.

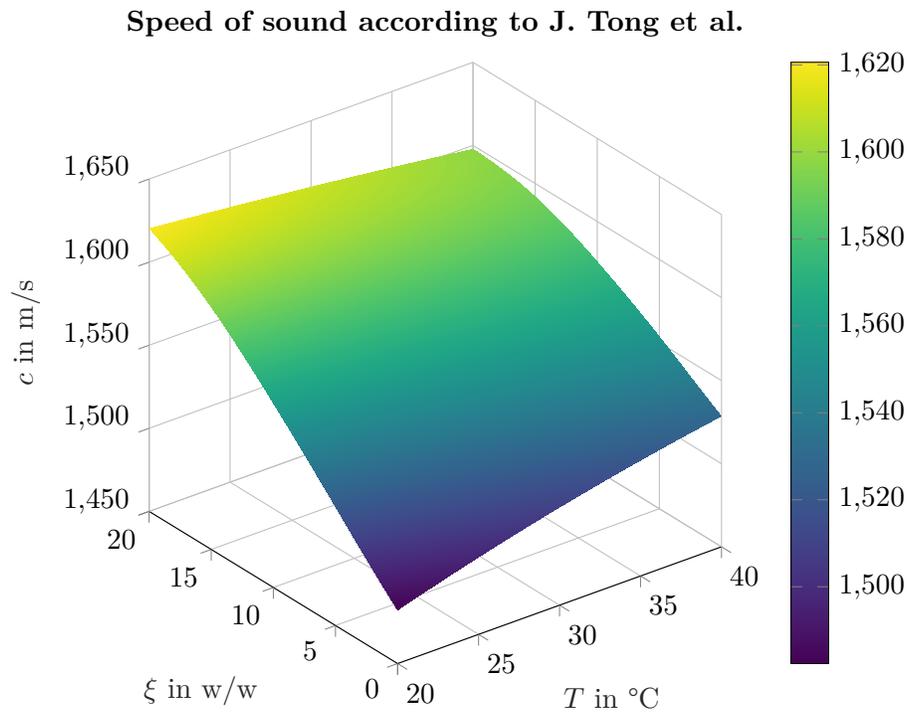


Abbildung 5: J. Tong. Surface-Plot der Schallgeschwindigkeiten von Ethanol-Wasser-Mischungen.

4 Material und Methoden

4.1 Planung und Vorgehen

Für die Ermittlung und nachfolgende Verifizierung des optimalen Mischverhältnisses des Ethanol-Wasser Gemischs war im Projekt zunächst eine hinreichende Planung der Struktur nötig. Ziel ist es, durch umfangreiche Literaturrecherche anschließende Experimente sowie deren Auswertung und Modellierung der Ergebnisse begründen zu können. Anfangs stand die Literaturrecherche im Vordergrund, es sollten verschiedene Quellen über die Änderung der Schallgeschwindigkeit in einem Ethanol-Wasser Gemisch mit unterschiedlichem Ethanolgehalt bei variierender Temperatur des Mediums gefunden werden. Die für das Projekt zentrale Aussagen der verschiedenen Veröffentlichungen, welche bereits im vorherigen Kapitel dargestellt sind, waren anschließend eine Grundlage für dieses Projekt. Im nächsten Schritt galt es, diese in Experimenten und deren nachfolgenden Auswertung zu verifizieren. Dazu war die Planung verschiedener Versuche mit unterschiedlichen Ansätzen notwendig, zunächst unterschiedliche Mischmethoden, die im folgenden Kapitel differenziert werden. Anschließend war das Thema der Verdunstung des Gemischs über einen längeren Zeitraum oder bei Temperaturerhöhung zentral. Zur Visualisierung der Ergebnisse wurden Messwerte graphisch modelliert und können so die Aussagen genannter Veröffentlichungen verifizieren, sowie eigene Erkenntnisse darstellen.

4.2 Anwendungsfälle

Das USCT-III-Gerät besitzt zwei konkrete Anwendungsfälle mit einem jeweils spezifischen Temperaturbereich. Hinzu kommt, dass es praktikabel sein könnte, eine Mischung zu erstellen, die für beide Werte eine hinreichend geringe Temperaturabhängigkeit bietet. Weiterhin basiert der Temperaturbereich für \mathbf{M}_K auf der Faustregel für die Raumtemperatur, weswegen \mathbf{M}_E einen erweiterten Bereich darstellt, der sowohl etwas kältere als auch etwas wärmere Messumgebungen abdeckt.

Unterschiedliche Messbereiche				
Abkürzung	Kalibration \mathbf{M}_K	Erweiterte Kalibration \mathbf{M}_E	Realmessung \mathbf{M}_R	Verallgemeinerung \mathbf{M}_V
Anforderungen	<ul style="list-style-type: none"> • temporale Stabilität von c (> 1 h Messdauer) • räumliche Stabilität von c • Raumtemperatur 	<ul style="list-style-type: none"> • wie bei Kalibration • wie bei Kalibration • Raumtemperatur mit Puffer 	<ul style="list-style-type: none"> • geringe temporale Stabilität von c (≈ 15 min) • wie bei Kalibration • Körpertemperatur[3] 	<ul style="list-style-type: none"> • wie bei Kalibration • wie bei Kalibration • Raumtemperatur und Körpertemperatur
Temperaturbereich	$19\text{ °C} \leq T \leq 21\text{ °C}$	$18\text{ °C} \leq T \leq 28\text{ °C}$	$35.2\text{ °C} \leq T \leq 37.2\text{ °C}$	$18\text{ °C} \leq T \leq 45\text{ °C}$

Tabelle 1: 4 Anwendungsfälle

4.3 Optimales Mischverhältnis

Die Schallgeschwindigkeit innerhalb von Wasser ist abhängig von der Temperatur. Zwischen Wasser mit $T = 19\text{ °C}$ und $T = 21\text{ °C}$ besteht ein Schallgeschwindigkeitsunterschied von $\approx 6.133\text{ m/s}$ [8]. Die Temperatur des Wassers lässt sich mit einer Genauigkeit von 0.00496 °C an den Rändern bestimmen[9]. Eine Bestimmung der Temperatur innerhalb des Mediums ist nicht möglich, weswegen Fehler durch eine falsche angenommene Schallgeschwindigkeit entstehen können.

Innerhalb einer Ethanol-Wasser-Mischung lässt sich die Schallgeschwindigkeit potentiell innerhalb eines fest definierten Temperaturbereiches minimieren. Ein eindeutiges und universell ideales Mischverhältnis für die Ethanol-Wasser-Mischung, so wie Giacomini[4] es erwähnt, existiert nicht.

Die Bestimmung des optimalen Mischverhältnisses erfolgte mithilfe der Daten von J. Tong et al[8]. Der Fit wird im Folgenden als die Funktion $c(T, \xi)$ bezeichnet. T stellt dabei die Temperatur in °C dar, ξ das Mischverhältnis.

Für diese Daten wurde für jedes gültige Mischverhältnis innerhalb eines definierten Temperaturbereiches $T_{min} \leq T \leq T_{max}$ die Temperaturabhängigkeit ermittelt. Das Mischverhältnis mit der geringsten Temperaturabhängigkeit wurde als das optimale Mischverhältnis definiert.

Im Laufe der Forschung veränderte sich die Definition der Temperaturabhängigkeit. Eine erste Überlegung war, die Temperaturabhängigkeit als die Differenz $c(T_{min}, \xi) - c(T_{max}, \xi)$ zu bestimmen. Die Idee dahinter ist, die statistische Größe der Differenz des kleinsten und größten Wertes zu berechnen. Damit die Differenz der Randwerte mit dieser Größe übereinstimmen, wird vorausgesetzt, dass kein lokaler Hoch- bzw. Tiefpunkt innerhalb des Temperaturbereiches existiert, sondern lediglich Randextrema. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass die Laufzeit lediglich proportional zur Menge der evaluierten Konzentrationen ist. Diese Methode zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurde jedoch verworfen, da eben jene Annahme der Randextrema nicht auf den verwendeten Fit zutraf.

Ein zweiter Ansatz war, die Differenz zwischen dem größten und kleinsten Wert von $c(T, \xi)$ jeweils für ein festes ξ zu berechnen. Da hierfür mehrere Werte von T evaluiert werden müssen, ist die Laufzeit sowohl von der Anzahl von T und der Anzahl von ξ abhängig. Ein Nachteil dieser Definition von Temperaturabhängigkeit ist jedoch, dass sie lediglich Informationen über zwei der Werte innerhalb des Temperaturbereiches enthält. Dies führt zu Problemen wie in Tabelle 2 beschrieben.

T in °C	c in m/s
10	1
12	1
14	1
16	1
18	5

T in °C	c in m/s
10	1
12	2
14	3
16	4
18	5

Tabelle 2: Temperaturabhängigkeit nach dem obigen Verfahren bei beiden theoretischen Beispielen: 4 m/s. Bei der linken Tabelle variieren die Schallgeschwindigkeiten jedoch deutlich weniger, weswegen sie eher für den Anwendungszweck geeignet wäre.

Aus diesem Grund wurde die Temperaturabhängigkeit eine Zeit lang als die Standardabweichung vom Durchschnitt der Funktion innerhalb des Temperaturbereiches bestimmt. Gegeben seien die relevanten Temperaturen T_n sowie die Anzahl der relevanten Temperaturen N . Die Standardabweichung errechnet sich dabei folgendermaßen:

$$\mu = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N c(T_i, \xi) \quad (1)$$

$$\sigma_\xi = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (c(T_i, \xi) - \mu)^2} \quad (2)$$

Mithilfe dieses Vorgehens wird das obige Beispiel jedoch nicht wie erwünscht bewertet.

T in °C	c in m/s
10	1
12	1
14	1
16	1
18	5

T in °C	c in m/s
10	1
12	2
14	3
16	4
18	5

Tabelle 3: Die linke Tabelle hat eine Standardabweichung von $\sigma \approx 1.79$ m/s. Die rechte Tabelle weist eine Standardabweichung von $\sigma \approx 1.58$ m/s auf.

Zur Beseitigung dieses Problems wurde zuerst statt der Standardabweichung die durchschnittliche absolute Abweichung vom Durchschnitt verwendet. Der Vorteil hiervon ist, dass bei einem gleichmäßig verteilten zufälligem T diese Abweichung als durchschnittlicher Schallgeschwindigkeitsfehler interpretiert werden kann.

Diese absolute Abweichung wird folgendermaßen berechnet:

$$\hat{\sigma}_\xi = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N |c(T_i, \xi) - \mu| \quad (3)$$

Dies verringert den Abstand der beiden Zahlen zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit.

T in °C	c in m/s
10	1
12	1
14	1
16	1
18	5

T in °C	c in m/s
10	1
12	2
14	3
16	4
18	5

Tabelle 4: Für die linke Tabelle gilt $\hat{\sigma} = 1.28$ m/s, für die rechte gilt $\hat{\sigma} = 1.2$ m/s

Zum Erreichen der gewünschten Bewertung muss ein weiterer Optimierungsgrad hinzugefügt werden: $\hat{\sigma}_\xi$ lässt sich für einen bestimmten Wert von μ minimieren, dieser muss nicht zwangsläufig der Durchschnitt der Daten sein. Für das finale Ergebnis wurde dieser letzte Optimierungsschritt verwendet. Zur Bestimmung des spezifischen Wertes von μ wurden verschiedene diskrete Werte von μ im Bereich $[\min(c(T, \xi)), \max(c(T, \xi))]$ bestimmt. Das μ mit dem kleinsten Wert von $\hat{\sigma}_\xi$ wurde als optimal definiert.

Ein Vorteil hiervon ist, dass μ somit den Schallgeschwindigkeitswert darstellt, von dem bei einer Messung ausgegangen werden kann. Es gilt für den optimalen Wert von μ folgendes: $\mu = \text{Median}(c(T, \xi))$. Die optimale absolute Abweichung nennt man daher auch durchschnittliche absolute Abweichung vom Median. Die Bewertung des obigen Beispiels verändert sich durch diese final angewandte Methodik folgendermaßen:

T in °C	c in m/s
10	1
12	1
14	1
16	1
18	5

T in °C	c in m/s
10	1
12	2
14	3
16	4
18	5

Tabelle 5: Für die linke Tabelle gilt $\hat{\sigma} = 0.8$ m/s mit $\mu = 1$ m/s, für die rechte gilt $\hat{\sigma} = 1.2$ m/s mit $\mu = 3$ m/s

4.4 Messfehler J. Tong

Der durch den Fit entstehende Fehler von J. Tong beträgt 10^{-3} m/s und ist damit vernachlässigbar. Die Messgenauigkeit von J. Tong hingegen beträgt ± 0.25 m/s. Unter der Annahme, dass die tatsächliche Schallgeschwindigkeit mit einer Gleichverteilung innerhalb dieses Bereiches liegt, beträgt der zusätzliche Fehler folgenden Wert:

$$\int_{-0.25 \text{ m/s}}^{0.25 \text{ m/s}} 2 \cdot |x| dx = 0.125 \text{ m/s} \quad (4)$$

Dadurch, dass es sich hierbei um einen Genauigkeitsfehler und nicht um einen Präzisionsfehler handelt, lässt sich der Erwartungswert des Fehlers für eine akkurate temperaturbedingte Fehlerabschätzung zur optimalen absoluten Abweichung addieren.

4.5 Mischprozess

Damit das optimale, zuvor berechnete Mischverhältnis in einem Mischprozess erreicht werden kann, wurden zwei Mischmethoden untersucht.

4.5.1 Anforderungen an den Mischprozess

Das zu mischende Volumen für das USCT-III-Gerät beträgt 20 Liter. In Abbildung 9 lässt sich erkennen, dass z.B. beim Mischprozess entstandene Unsicherheiten über die Mischung weitaus größere Fehler hervorrufen, als Temperaturänderungen. Eine Anforderung an den Mischprozess ist es, menschliche Fehler wie z.B. übermäßige Zugabe von Ethanol zu erkennen, sodass die tatsächlich erhaltene Mischung zwar vom ursprünglich zu mischenden Verhältnis abweicht, man diese Abweichung jedoch beziffern kann. Weiterhin sollte der Mischprozess möglichst temperaturunabhängig sein.

4.5.2 Volumenmischung

Eine vom zeitlichen Aufwand sowie dem Aufbau her einfachere Methode ist die Volumenmischung. Diese fand im Projekt bei der ersten Mischung Anwendung. Bei der Volumenmischung werden mithilfe von Messbechern, die vorher berechneten Volumina abgemessen und zu einer Mischung zusammengeführt. Die visuelle Abschätzung der Volumen führt

hierbei zu Messungenauigkeiten. Zum einen kann das Volumen selbst in einem geeichten Messbecher nur auf bis zu ± 1 ml abgeschätzt werden. Zum anderen tritt ein Parallaxenfehler auf, d.h. gibt es keinen senkrechten Blickwinkel auf den Übergang von der Flüssigkeit zur Luft, so scheint der Flüssigkeitsspiegel durch die transparente Messbecherwand höher (beim Blick von unten) bzw. tiefer (beim Blick von oben) zu stehen. Die Dicke der Messbecherwand und die Lichtbrechung des Bechermaterials sind hierbei ausschlaggebend für das Ausmaß des Messfehlers. Bei den Messbechern, die für die Volumenmischung verwendet wurden, kann ein Parallaxenfehler von ± 1 ml auftreten. Das Volumen von Ethanol und von Wasser verändert sich bei Temperaturveränderungen. Wird die falsche Temperatur der abzumessenden Flüssigkeit angenommen, so entsteht ebenfalls ein Fehler. Die Dichte von Ethanol kann bei unterschiedlichen Temperaturen folgendermaßen berechnet werden[2]:

$$\rho_{Ethanol}(T) = -0.000846183 \cdot T + 0.8063372 \quad (5)$$

Die Dichte in (5) wird in g/cm^3 angegeben, die Temperatur in $^{\circ}C$. Bei einer Temperaturänderung um ± 2 $^{\circ}C$ ergibt sich aufgrund der linearen Dichteveränderung mit einem Volumen von 100 ml ein Gewichtsfehler von 0.17 g. Die temperaturabhängige Dichte von Wasser lässt sich folgendermaßen berechnen[1]:

$$\rho_{Wasser}(T) = -0.00365471 \cdot T^2 + 1.93017 \cdot T + 746.025 \quad (6)$$

Es wird die Temperatur in $^{\circ}K$ und die Dichte in g/m^3 angegeben. Bei einer angenommenen Temperatur des Wassers von Raumtemperatur (24 $^{\circ}C$) und einer tatsächlichen Temperatur von 22 $^{\circ}C$ bzw. 26 $^{\circ}C$ ($\pm 2^{\circ}C$) ergibt sich somit ein Gewichtsfehler von 0.047 g (bei 22 $^{\circ}C$) bzw. 0.050 g (bei 26 $^{\circ}C$) für ein Volumen von 100 ml. Unter der Annahme, dass ein Wasser-Ethanol-Gemisch mit einem Verhältnis von 15.75 % (w/w) mit einem Gewicht von 500 g soll angemischt werden soll, so wird 78.75 g Ethanol bzw. 421.75 g Wasser, die bei einer Temperatur von 24 $^{\circ}C$ ein Volumen von 100.19 ml bzw. 422.57 ml haben, benötigt. Besitzen beide Flüssigkeiten nicht die angenommene Temperatur von 24 $^{\circ}C$, sondern die Realtemperatur von 26 $^{\circ}C$, so entsteht ein Gewichtsfehler 0.17 g bzw. 0.211 g. Werden noch die beiden oben genannten Fehler hinzugenommen, welche sowohl bei der Abmessung von Wasser als auch bei der Abmessung von Ethanol auftreten, so entsteht ein Gewichtsfehler von 1.7387 g bei der Abmessung von Ethanol und ein Fehler von 2.2037 g bei der Abmessung von Wasser. Mit der Annahme, dass 2.2037 g zu viel Wasser und 1.7387 g zu wenig Ethanol zusammengemischt wurden, lässt sich ein Ethanol-Wasser-Mischverhältnis von 15.42 % (w/w) berechnen, also eine Abweichung von 0.33 % (w/w).

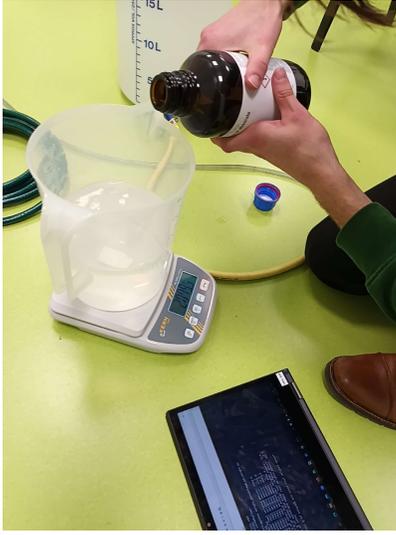
Hinsichtlich der vorher genannten Kriterien ist die Volumenmischung nicht temperaturunabhängig. Weiterhin können im Messbecher vorhandene Rückstände nicht erfasst werden.

4.5.3 Gewichtsmischung

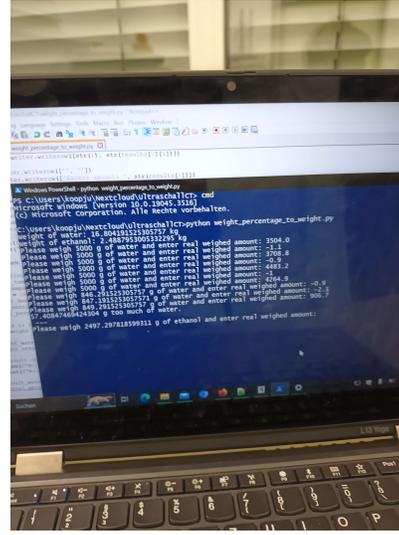
Alternativ kann die Gewichtsmischung verwendet werden. Im Projekt wurde die Waage EMS 6K0.1 von Kern verwendet. Sie besitzt eine Ablesgenauigkeit von 0.1 g, einen Linearitätsfehler von 0.3 g und kann mit einem Maximalgewicht von 6000 g verwendet werden. Die hohe Genauigkeit und Präzision sorgen hierbei für eine höhere Aussagekraft der Messergebnisse. Während der Mischungen wurde Ethanol mit einer Konzentration von ≥ 99.97 % V/V verwendet.

Bei einer Gewichtsmischung werden mithilfe eines kleineren Messbehälters Chargen von Wasser bzw. Ethanol mit dem Maximalgewicht der Waage kg erstellt und in einen größeren Messbehälter mit 20 L Fassungsvermögen gegeben. Danach wird der kleinere Messbecher erneut gemessen, um etwaige Rückstände im Messbecher zu erkennen. Dieser Prozess wird solange wiederholt, bis eine Mischung mit dem gewünschten Masseverhältnis vorliegt. Es wurde ein Python-Script geschrieben, um die Rückstände und in den größeren Messbecher hineingegebene Massen zu dokumentieren.

Das Programm ist in der Lage, die benötigten Mengen an Ethanol und Wasser für ein bestimmtes Volumen annähernd zu bestimmen. Hierzu wurden die bei der Volumenmischung eingebrachten Dichtefunktionen verwendet. Wurde zu viel Wasser in das Messbehältnis gegeben, wurde die Ethanol-Masse interaktiv angepasst, damit die Mischung weiterhin dem Zielmasseverhältnis entspricht. Sollte hierbei zu viel Ethanol dazugegeben worden sein, so wird das tatsächliche Masseverhältnis angegeben.



(a) Abfüllung einer Ethanol-Charge.



(b) Unterstützung des Mischprozesses durch ein Programm.

Abbildung 6: Mischprozess.

Der Einfluss des Linearitätsfehlers der Waage wurde berechnet, indem er mit der Anzahl der echten Messungen multipliziert und zum gemessenen Wert addiert bzw. subtrahiert wurde. Als Formel lässt sich diese Rechnung für die maximale Ethanol-Masse mit $m_{e,max} = m_e + n_e \cdot 0.3$ g, für die minimale Ethanol-Masse mit $m_{e,min} = m_e - n_e \cdot 0.3$ g und analog für die Wassermasse finden.

Bei der ersten Gewichtsmischung in diesem Projekt betrug $m_e = 2.4977$ kg und $m_w = 16.8616$ kg, wobei die Anzahl der Messungen $n_w = 5$ und $n_e = 1$ beträgt. Dies stellt ein Masseverhältnis von $\xi = 12.901$ % dar. Daraus ergeben sich das Massenpaar $m_{e,min} = 2.4974$ kg mit $m_{w,max} = 16.8631$ kg und $\xi = 12.899$ %, sowie das Massenpaar $m_{e,max} = 2.450$ kg mit $m_{w,min} = 16.8601$ kg und $\xi = 12.904$. Da diese Fehler in der Größenordnung von 10^{-3} liegen, können sie bei einer Messung dieser Größe und mit diesem Linearitätsfehler vernachlässigt werden.

Hinsichtlich der Kriterien ist dieser Mischprozess sowohl temperaturabhängig als auch im Rahmen der Genauigkeit der Waage selbstkorrigierend, da z.B. Rückstände ohne großen zusätzlichen Aufwand beziffert werden können.

4.5.4 Umwandlung der 20 L in konkrete Massen für Ethanol und Wasser

Um ein Volumen V in zusammenzumischende Massen m_w und m_{eth} für ein Masseverhältnis ξ umzurechnen, benötigt man die Dichten ρ_w und ρ_{eth} der Materialien.

Für die Umrechnung gelten folgende Formeln:

$$m_{gesamt} = \frac{V \cdot \rho_{eth} \rho_w}{\xi \cdot \rho_w + (1 - \xi) \cdot \rho_{eth}} \quad (7)$$

$$m_{eth} = \xi \cdot m_{gesamt} \quad (8)$$

$$m_w = (1 - \xi) \cdot m_{gesamt} \quad (9)$$

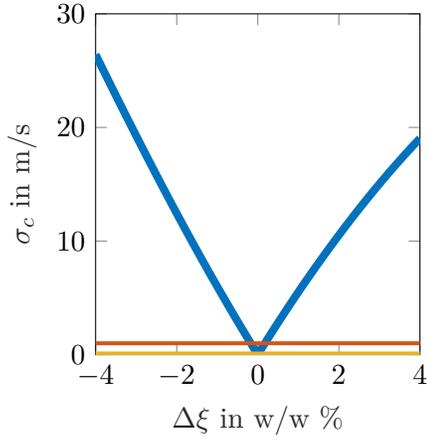
4.6 Mischverhältnisfehler bei Ethanol

4.6.1 Fehler – generelle Mischunsicherheiten

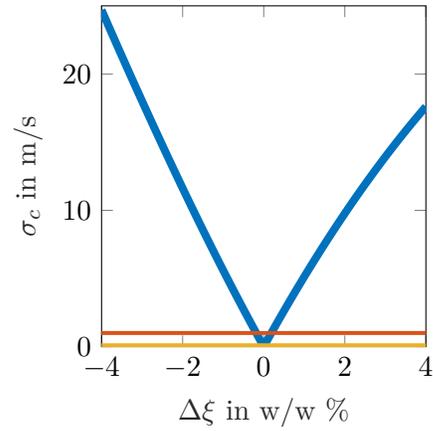
Zusätzlich zu den durch Temperatur induzierten Schallgeschwindigkeitsfehlern treten bei Ethanol-Wasser-Mischungen auch Schallgeschwindigkeiten durch ein unzureichend bekanntes Gewichtsverhältnis auf. Dieses ist sowohl von dem gewählten Temperaturbereich, als auch von dem angenommenen Mischverhältnis ξ abhängig. Abbildungen 7 und 8 zeigen die dadurch entstehenden Schallgeschwindigkeitsabweichungen für die jeweiligen Anwendungsfälle und den dazugehörigen optimalen Mischverhältnissen.

Wenn man die blauen Kurven aus Abbildung 7 für verschiedene Werte von ξ jeweils mit der orangenen Linie schneidet, erhält man das in Abbildung 9 dargestellte Ergebnis. In diesem Graphen lässt sich für den Bereich von $4\% < \xi < 16\%$ die mindestens benötigte Mischgenauigkeit für einen Standardfehler von 1 m/s bei einer Zieltemperatur von $35.2\text{ °C} < T < 37.2\text{ °C}$ ablesen. Der Y-Wert stellt dabei die maximale Abweichung von dem angenommenen Mischverhältnis dar, bei dem der dadurch entstehende Schallgeschwindigkeitsfehler $< 1\text{ m/s}$ beträgt.

σ_c due to mixing error at $\xi = 15.7\%$ for $19.00\text{ °C} \leq T \leq 21.00\text{ °C}$ σ_c due to mixing error at $\xi = 15.3\%$ for $18.00\text{ °C} \leq T \leq 28.00\text{ °C}$

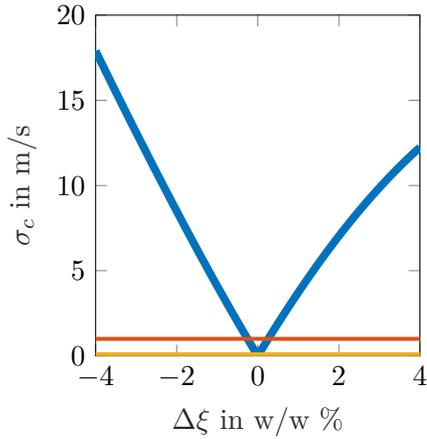


(a) M_K

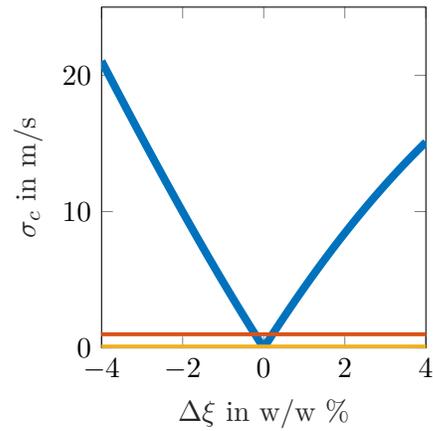


(b) M_E

σ_c due to mixing error at $\xi = 12.6\%$ for $35.20\text{ °C} \leq T \leq 37.20\text{ °C}$ σ_c due to mixing error at $\xi = 13.7\%$ for $18.00\text{ °C} \leq T \leq 45.00\text{ °C}$



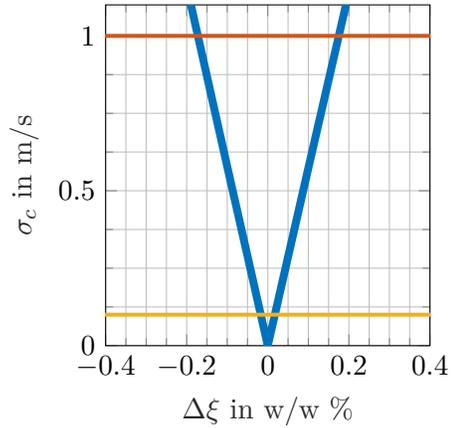
(c) M_R



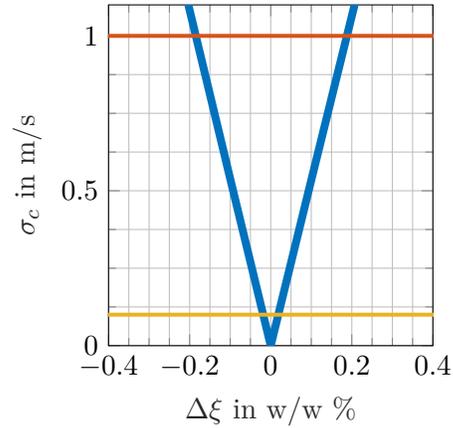
(d) M_V

Abbildung 7: Standardfehler durch Abweichung des echtes Mischverhältnisses auf der X-Achse vom angenommenen Mischverhältnis. Die orangene Linie stellt die Mindestgrenze von 1 m/s Standardfehler dar. Mischungen mit einer darüber liegenden Genauigkeit lohnen sich nur in den voll ausgenutzten Mischbereichen M_E und M_V . Die gelbe Linie stellt die 0.1 m/s-Grenze dar.

σ_c due to mixing error at $\xi = 15.7\%$ for $19.00\text{ °C} \leq T \leq 21.00\text{ °C}$ σ_c due to mixing error at $\xi = 15.3\%$ for $18.00\text{ °C} \leq T \leq 28.00\text{ °C}$

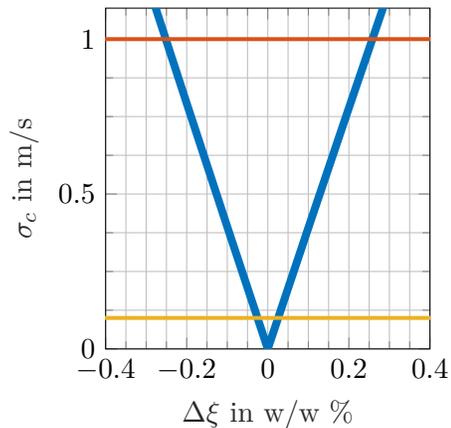


(a) M_K

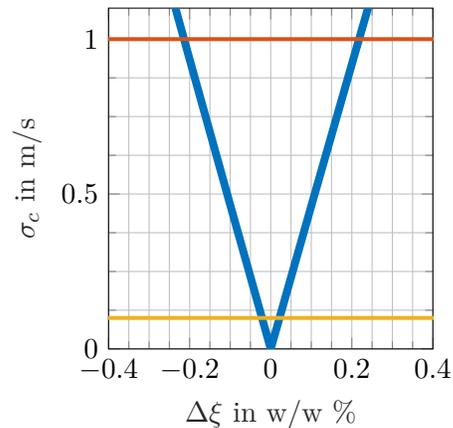


(b) M_E

σ_c due to mixing error at $\xi = 12.6\%$ for $35.20\text{ °C} \leq T \leq 37.20\text{ °C}$ σ_c due to mixing error at $\xi = 13.7\%$ for $18.00\text{ °C} \leq T \leq 45.00\text{ °C}$



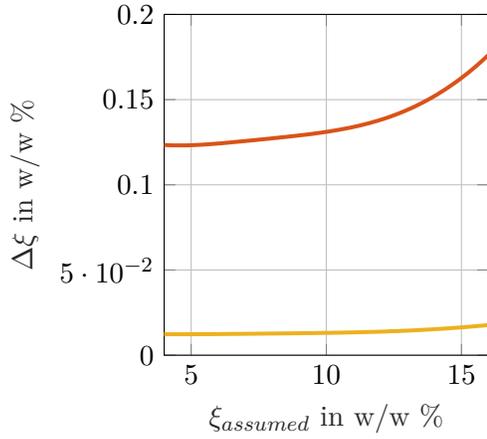
(c) M_R



(d) M_V

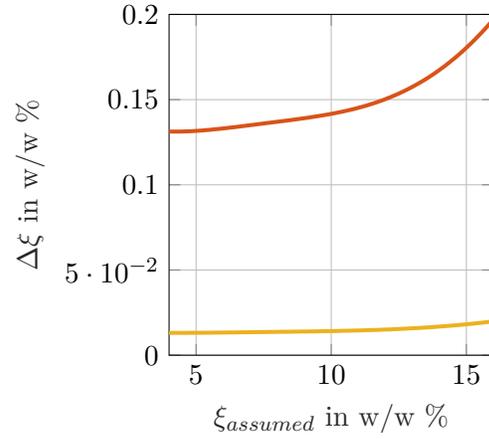
Abbildung 8: Vergrößerung von Abbildung 7.

**Minimal required mixing accuracy
for $19.00\text{ }^\circ\text{C} < T < 21.00\text{ }^\circ\text{C}$**



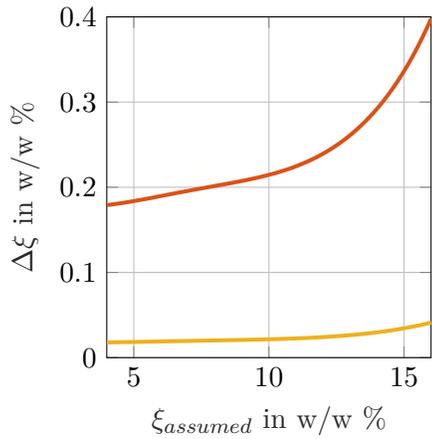
(a) M_K

**Minimal required mixing accuracy
for $18.00\text{ }^\circ\text{C} < T < 28.00\text{ }^\circ\text{C}$**



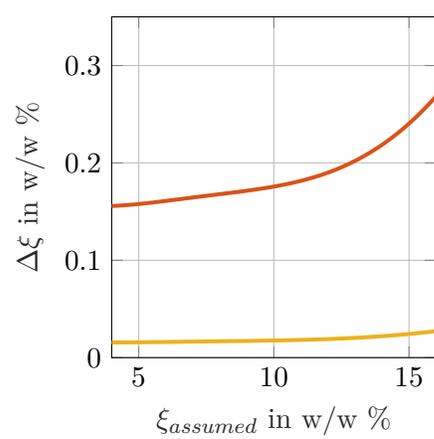
(b) M_E

**Minimal required mixing accuracy
for $35.20\text{ }^\circ\text{C} < T < 37.20\text{ }^\circ\text{C}$**



(c) M_R

**Minimal required mixing accuracy
for $18.00\text{ }^\circ\text{C} < T < 45.00\text{ }^\circ\text{C}$**



(d) M_V

Abbildung 9: Abstand des Schnittes von der orangenen beziehungsweise der gelben und der blauen Kurve in Abbildung 7 zum Mittelpunkt für verschiedene Werte des Mischverhältnisses ξ . Falls für ein Mischverhältnis unter der dazugehörigen Genauigkeit $\Delta\xi$ gemischt wurde, ist das Mindestziel von 1 m/s bzw. das angestrebte Ziel von 1 m/s erreicht.

4.6.2 Fehler – Qualität von Ausgangsethanol

Das zum Mischen verwendete Ausgangsethanol besitzt ebenfalls ein Masseverhältnis ξ_e . Um beim Mischprozess dafür zu kompensieren, gilt folgendes:

Die Masse m_r sei die Masse des Ausgangsethanols, ξ sei das Masseverhältnis der Ethanol-Wasser-Mischung. m_e sei die Masse des zusammenzumischenden puren Ethanols und m_w des zusammenzumischenden puren Wassers. m_{wr} ist die Masse des zuzugebenden Restwassers. Das Ausgangsethanol wird als eine binäre Mischung aus purem Ethanol und purem Wasser modelliert. Es gilt:

$$\xi = \frac{m_e}{m_e + m_w} \quad (10)$$

$$m_e = \xi_e \cdot m_r \quad (11)$$

$$m_w = (1 - \xi_e) \cdot m_r + m_{wr} \quad (12)$$

Wenn man das obere m_e mit der rechten Seite der Gleichung 11 substituiert, lässt sich m_r bestimmen:

$$\xi = \frac{\xi_e \cdot m_r}{m_e + m_w} \quad (13)$$

$$m_r = \frac{\xi}{\xi_e} \cdot (m_e + m_w) \quad (14)$$

Damit gilt für das restlich hinzuzugebende Wasser folgendes:

$$m_w = (1 - \xi_e) \cdot m_r + m_{wr} \quad (15)$$

$$m_{wr} = m_w - (1 - \xi_e) \cdot m_r \quad (16)$$

Für m_e , m_w , ξ und ξ_e lassen sich so die zusammenzumischenden Massen des Ausgangsethanols m_r und des zusätzlichen Wassers m_{wr} mit Gleichungen 14 und 16 berechnen.

Das Masseverhältnis des Ausgangsethanols ξ_e ist in der Regel nur zu einem Wert von $\pm k$ % w/w bekannt. Dies führt zu Fehlern, wenn eine Ethanol-Wasser-Mischung mit dem Masseverhältnis ξ angemischt wird. Die Differenz zwischen dem Masseverhältnis des geplanten

Gemisches von ξ mit ξ_e sowie einem Fehler von k , und dem tatsächlich entstandenen Mischverhältnis ξ_{Fehler} lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$\Delta\xi = \xi \cdot \frac{k}{\xi_e} \quad (17)$$

Eine Herleitung der Gleichung 17 lässt sich im Anhang finden.

Die mindestens vorhandene Konzentration von gekauftem Ethanol wird meist in V/V angegeben. Für die obige Formel wird jedoch ξ_e in w/w benötigt. Gemäß Gleichung 5 gilt für Ethanol bei $T = 20$ °C die Dichte $\rho_e = 0.78941354$ g/cm³ sowie für Wasser gemäß Gleichung 6 die Dichte $\rho_w = 0.9979887372$ g/cm³. Die Formel zur Umwandlung vom Volumenverhältnis ξ_V in das Masseverhältnis ξ_e gilt folgende Formel:

$$\xi_e = \frac{\xi_V \cdot \rho_e}{\xi_V \cdot \rho_e + (1 - \xi_V) \cdot \rho_w} \quad (18)$$

Häufig wird der genaue Wert der Abweichung k von dem eigentlichen Masseverhältnis des Ethanol ξ_e nicht angegeben. Eine konservative Schätzung für k lautet daher: $k \leq (1.0 - \xi_e)$. Die Auswirkungen dieser Art von Fehler lassen sich in Abbildung 8 beziehungsweise 9 ablesen.

4.6.3 Kombination von Mischverhältnisfehlern

Mischverhältnisfehler lassen sich nur annäherungsweise addieren. Ein genaueres Verfahren, welches in diesem Paper verwendet wurde, ist die Propagation von Fehlern. Hierbei wird der negative sowie der positive Fehler einer vorangegangenen Fehlerberechnung in die Nächste eingesetzt. In diesem Anwendungskontext bedeutet das, dass der Ethanolqualitätsfehler bei der Berechnung vom Linearitätsfehler berücksichtigt wird. Mathematisch sieht dies folgendermaßen aus:

Gegeben sei der positive und der negative Ethanolqualitätsfehler $\Delta\xi_-$ sowie $\Delta\xi_+$. Gegeben sei außerdem die Funktion $\xi_{LinFehler}(\xi, \dots)$, welche für einen Wert von ξ sowie einigen anderen Parametern den Linearitätsfehler der Waage berechnet. Außerdem sei die Funktion $\sigma(\xi, \xi_{err})$ gegeben, die für ein bestimmtes tatsächliches Masseverhältnis ξ und einen Fehler ξ_{err} den Standardfehler bestimmt. Die Kombination des Ethanolqualitätsfehlers mit dem Linearitätsfehler lässt sich nun folgendermaßen berechnen:

$$\max\left(\sigma\left(\xi, \xi_{LinFehler}(\xi + \Delta\xi_-, \dots)\right), \sigma\left(\xi, \xi_{LinFehler}(\xi + \Delta\xi_+, \dots)\right)\right) \quad (19)$$

4.7 Fehlerkette

4.7.1 Wasser

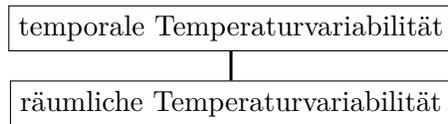


Abbildung 10: Fehlerkette von Wasser. Räumliche und temporale Temperaturänderungen erzeugen substantielle Fehler.

4.7.2 Ethanol-Wasser

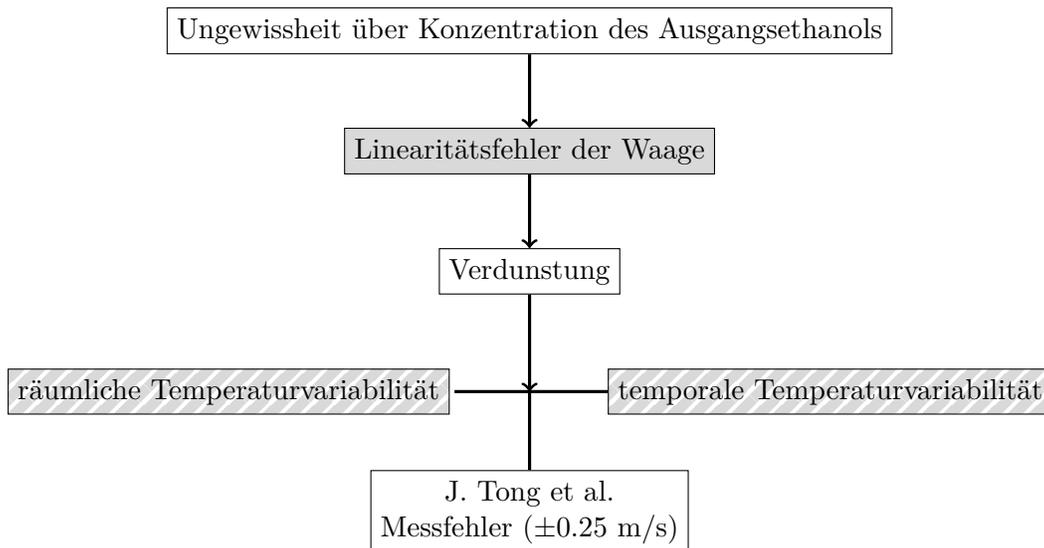


Abbildung 11: Fehlerkette von Ethanol-Wasser-Mischungen. Grau hervorgehobene Elemente können vernachlässigt werden. Schraffierte Elemente sind für alle Anwendungsbereiche außer für \mathbf{M}_V vernachlässigbar.

Unter der Annahme einer Gleichverteilung des Messfehlers von J. Tong innerhalb des Bereiches von ± 0.25 m/s muss zu diesen Werten noch 0.125 m/s hinzuaddiert werden. Zur Herleitung des Wertes siehe Gleichung 4.

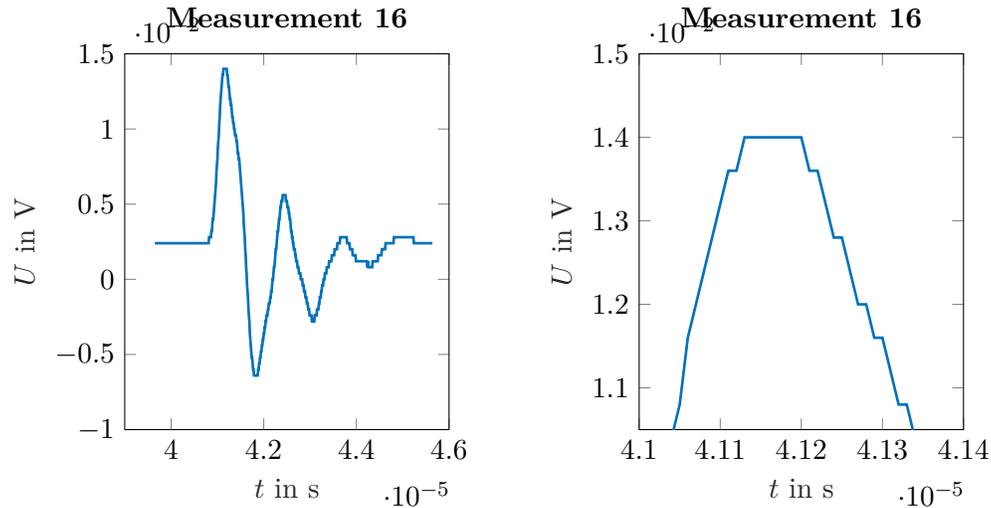
4.8 Eigener Schallgeschwindigkeitsfit

Es wurden Messungen durchgeführt, um die Ergebnisse von J. Tong zu bestätigen. Dabei wurde die Schallgeschwindigkeit eines Beispiel-Ethanol-Wasser-Medium bei verschiedenen Temperaturen gemessen mithilfe einer Relativmessung gemessen. Aus vorherigen Messungen ist bekannt, dass die Schallgeschwindigkeit des Relativmaterials ebenfalls von der Temperatur abhängt. Dementsprechend muss dessen Schallgeschwindigkeit ebenfalls gemessen werden.

4.8.1 Filterung des Signals

Pro Relativmessung fallen zwei Signale an. Diese sind sowohl in der Zeit- als auch in der Spannungsdomäne quantisiert. Bei beiden Signalen gilt es, jeweils den ersten Peak zu bestimmen. Um dies zu ermöglichen, muss das Signal zuerst durch einen Lowpass-Filter gefiltert werden. Dadurch lässt sich das Signal mithilfe des Nyquist-Shannon-Sampling-Theorems rekonstruieren.

Der Lowpass-Filter bestand aus einem Butterworth-FIR-Filter erster Ordnung mit $f = 4.125 \cdot 10^7$ Hz als Cutoff-Frequenz. Dies ist etwa ein Drittel der mit der Sampling-Frequenz zu erreichenden Nyquist-Frequenz. Die Rekonstruktion erfolgte mithilfe der `interpft`-Funktion in Octave, welche das Signal in die Frequenz-Domäne transformiert und mit einer höheren Sampling-Dichte in der Zeitdomäne rekonstruiert.



(a) Schallgeschwindigkeitsmessung. Das Signal ist in der Spannungs- und Zeitdomäne quantisiert.

(b) 1. Peak des Signals. Eine flache Spitze verhindert die akkurate Bestimmung des Peaks.

Abbildung 12: Signal der 16. Wassermessung

4.8.2 Relativmessungen

Ein einfacher Ansatz zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit ist die Messung der Laufzeit des Schallsignales zu messen und die zurückgelegte Distanz dadurch zu teilen:

$$c = \frac{s}{t} \quad (20)$$

In der Praxis genügt dies jedoch in der Regel nicht. Zum einen lässt sich in dem oben beschriebenen Aufbau der genaue Ursprung der Schallwellen innerhalb des Transducers und damit s nicht genau und vollständig feststellen. Zum anderen treten bei t verschiedene über die Zeit verteilte Fehlerquellen auf. Im Folgenden wird die Modellierung $t = t_{real} + t_{fehler}$ verwendet.

Eine Relativmessung der Schallgeschwindigkeiten hat den in Figur 1 beschriebenen Aufbau. Die Strecke des Messbeckens vom einen Schallursprung zum anderen sei s . Der Punkt des erhaltenen Signales mit der höchsten Elongation wird als t festgelegt. Es werden zwei Laufzeitmessungen durchgeführt. Die erste Messung ist die Leermessung t_l , das Messbehältnis ist lediglich mit dem zu messenden Medium befüllt. Die zweite Messung ist die Vollmessung t_v , hier wird in den direkten Weg des Schalls ein zweites, festes Medium mit

der bekannten Breite s und der bekannten Schallgeschwindigkeit c_b gelegt. t lässt sich nun folgendermaßen modellieren:

$$t_l = t_{lr} + t_f \quad (21)$$

$$t_v = t_{vr} + t_f \quad (22)$$

$$t_{lr} = \frac{s}{c} \quad (23)$$

$$t_{vr} = \frac{s - b}{c} + \frac{b}{c_{\text{bekannt}}} \quad (24)$$

Durch das Subtrahieren von (2) von (3) fällt die Abhängigkeit von s und t_f weg, man erhält:

$$t_l - t_v = -\frac{b}{c} + \frac{b}{c_{\text{bekannt}}} \quad (25)$$

Durch Umformung erhält man die Schallgeschwindigkeit c :

$$c = \frac{b}{t_v - t_l + \frac{b}{c_b}} \quad (26)$$

Anders als in Gleichung 20 ist diese Formel nicht mehr von s abhängig. Dies ist vorteilhaft, da sich s durch das Verschieben der Transducer ändern kann, was besonders bei dem Umstecken der Kabel der Fall ist. Weiterhin kürzen sich zwischen den Messungen konstante systematische Fehler heraus. Oben wurde bereits erwähnt, dass t als der Punkt mit der höchsten Elongation festgelegt wird. Dies hat den Hintergrund, dass hier das Signal-Rausch-Verhältnis am größten ist. Der tatsächliche Zeitpunkt von t liegt vor diesem Punkt. Da der Abstand zwischen dem Hochpunkt und dem Beginn des Signales über die beiden Messungen hinweg konstant bleibt, kürzt sich dieser Fehler heraus.

4.8.3 Aufbau

Ein vorgefertigter Quader mit einer offenen Seite (siehe Abbildung 13) wird mit einem Ultraschallemitter und Ultraschallreceiver bestückt, die jeweils auf zwei sich gegenüberliegenden Seiten und auf gleicher Höhe liegen. Der Emitter wird direkt mit einem Waveform-Generator verbunden, der so eingestellt wird, dass er in regelmäßigen Abständen eine Ultraschallwelle über den Transducer des Emitters aussendet.



Abbildung 13: Aufbau

Der Receiver wird mit einem Oszilloskop verbunden, welches die Ultraschallwelle in ihrer Amplitude und Zeit vom Entsenden zur Ankunft am Receiver bildlich darstellen soll. Aus Gründen der Genauigkeit wurden 512 einzelne Ergebnisse bei allen Versuchen gemittelt. Damit der genaue Zeitpunkt des Erzeugens der Welle dem Oszilloskop bereitgestellt werden kann, wird das Oszilloskop mit dem Waveform-Generator verbunden. Zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit eines Mediums werden zwei Messungen vorgenommen. Die erste Messung ist eine Leermessung. Bei der zweiten Messung wird eine Probe mithilfe eines Relativmaterials zwischen das Medium und die beiden Transducer geschoben. Hierbei darf der Abstand zwischen den Transducern nicht verändert werden. Daten über diese Probe sind aus früheren Experimenten, die von J. Koppenhöfer durchgeführt wurden, bereits bekannt[5]. Die Probe, die bei diesem Projekt Anwendung fand, besteht aus dem Material EPO-TEK 3012-2. Diese hat eine Breite von 15.4790 mm und eine Schallgeschwindigkeit bei 20°C von 2545 m/s.

Um die Bandbreite der Transducer zu nutzen, wurden sie mit einer Square-Wave angeregt. Die Frequenz dieser Square-Wave wurde vorher durch eine Impedanzmessung der Transducer bestimmt. Dabei wurde die Frequenz gewählt, bei welcher der Betrag der Impedanz $|Z|$ einen Wendepunkt darstellt.



Abbildung 14: Impedanzmessung eines Transducers. Die Frequenz mit einem Wendepunkt in $|Z|$ wird als optimal definiert.

Die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit des Relativmaterials wurde mithilfe einer umgekehrte Relativmessung realisiert. Dabei gelten die gleichen Voraussetzungen wie bei einer normalen Relativmessung, jedoch ist die Schallgeschwindigkeit c des Relativmaterials unbekannt, wohingegen das c des umgebenden Mediums bekannt ist. Um die Formel hierfür zu erreichen, müssen t_v und t_l in Gleichung 26 vertauscht werden. Als Ergebnis erhält man dann die Schallgeschwindigkeit des Relativmaterials. Als umgebendes Medium wurde destilliertes Wasser verwendet. Die Schallgeschwindigkeitsdaten von Wasser wurden aus dem Fit von J. Tong extrahiert.

Um die Temperatur während der Relativmessung zu kontrollieren, wurde sie innerhalb eines Klimaschranks durchgeführt. Es wurden 11 Messpaare innerhalb des Temperaturbereichs $29.79\text{ °C} \leq T \leq 38.76\text{ °C}$ erstellt.

Die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit einer Ethanol-Wasser-Mischung mit einem Masseverhältnis von $\xi = 12.69\text{ w/w\%}$ erfolgte ebenfalls mithilfe eines Klimaschranks mit dem gleichen Aufbau. Es wurden 14 Relativmesspaare im Temperaturbereich $26.77\text{ °C} \leq T \leq 38.31\text{ °C}$ erstellt.

4.9 Verdunstungsexperiment

Zur Abschätzung des Einflusses der Verdunstung auf das Masseverhältnis wurde ein Verdunstungsexperiment durchgeführt. Dazu wurde destilliertes Wasser in eine Petrischale gegeben. Diese wurden anschließend mit Styroporsteilen gefüllt, um die Oberfläche und damit die Verdunstung zu verringern. Anschließend wurde das Wasser für zwei Stunden und sechs Minuten stehen gelassen. Basierend auf der 1. Temperaturmessung des zeitgleich stattfindenden Messung der Schallgeschwindigkeit von Ethanol-Wasser betrug die Raumtemperatur ungefähr 27 °C.



Abbildung 15: Messaufbau des Verdunstungsexperimentes.

Um die verdunstete Masse zu extrahieren, wurde die Masse der Petrischale mit Styropor und ohne Wasser m_{PS} sowie die Anfangsmasse der Petrischale mit Styropor und Wasser m_{PSW_1} gemessen. Nach der Verdunstungszeit wurde erneut die Gesamtmasse m_{PSW_2} gemessen. Dabei wurde die Waage EMS 6K0.1 verwendet. Der Messaufbau lässt sich in Abbildung 15 finden.

Unter der Annahme, dass der Auftrieb der Styroporsteile im Wasser vernachlässigbar ist, lässt sich die Masse des Wassers folgendermaßen berechnen:

$$m_{Wassern} = m_{PS} - m_{PSW_n} \quad (27)$$

Die verdunstete Wassermasse beträgt somit:

$$m_{verdunstet} = m_{Wasser2} - m_{Wasser1} \quad (28)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit ist die Annahme, dass keine Feuchtigkeit aus der Umgebung innerhalb der Petrischale kondensiert. Dies konnte während der Messung nicht beobachtet werden.

4.10 Blasenbildung

Bei einem Experiment kam es zu einer sichtbaren Blasenbildung. Diese Luftblasen setzten sich an den Oberflächen nieder und konnten nur mithilfe einer Bürste entfernt werden. Luftblasen verfälschen die Messergebnisse, da die Schallwellen hierbei nicht nur durch das Medium, sondern auch einen Teil der Strecke durch Luft zurücklegen. Da die Schallgeschwindigkeit in Luft deutlich geringer ist, verlängert sich die Laufzeit des Signals bis zu dessen Ankunft und führt zusammen mit dem kontinuierlichen Auflösen der Blasen zu einem Messfehler.

Blasenbildung entstand hauptsächlich bei einer Erhitzung des Gemisches. Neben der mit dem bloßen Auge sichtbaren Blasen scheinen außerdem kleinere Blasen zu entstehen, die zu einer größeren Streuung des Lichtes führen, wie in Abbildung 16 zu sehen ist.

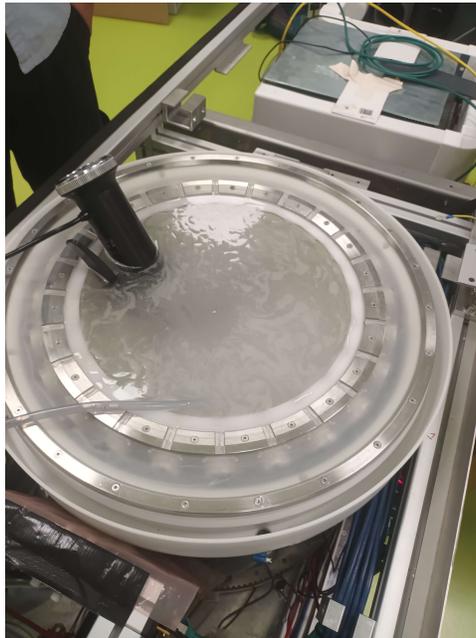


Abbildung 16: Bildung von Luftblasen nach der Erhitzung des Gemisches. Mit dem Auge kaum sichtbare Luftblasen sorgen für ein undurchsichtiges Aussehen des Gemisches.

5 Ergebnisse

5.1 Optimales Mischverhältnis

	M_K	M_E	M_R	M_V
Optimales Mischverhältnis				
$\xi_{optimal}$	15.744 %	15.288 %	12.616 %	13.747 %
Mittlere absolute Abweichung vom Median (Temperaturabhängigkeit)				
σ_{Eth}	$4.150 \cdot 10^{-3}$ m/s	$1.09405 \cdot 10^{-1}$ m/s	$5.186 \cdot 10^{-3}$ m/s	$8.974 \cdot 10^{-1}$ m/s
σ_{Was}	1.54 m/s	7.10 m/s	0.95 m/s	15.00 m/s
μ_{Eth}	1600.65 m/s	1598.02 m/s	1586.02 m/s	1589.81 m/s
μ_{Was}	1482.30 m/s	1491.17 m/s	1522.10 m/s	1512.51 m/s
Standardabweichung				
σ_{Eth}	$4.987 \cdot 10^{-3}$ m/s	$1.30801 \cdot 10^{-1}$ m/s	$6.232 \cdot 10^{-3}$ m/s	1.07069 m/s
σ_{Was}	1.793 m/s	8.218 m/s	1.109 m/s	17.464 m/s
μ_{Eth}	1600.65 m/s	1597.98 m/s	1586.02 m/s	1589.52 m/s
μ_{Was}	1482.28 m/s	1490.84 m/s	1522.09 m/s	1510.42 m/s
Maximaler Mischfehler (1 m/s Fehlergrenze)				
$\Delta\xi$	± 0.172 %	± 0.185 %	± 0.251 %	± 0.213 %

Tabelle 6: Zentrale Ergebnisse dieser Forschungsarbeit. Optimale Mischverhältnisse, Fehler und Mischungenauigkeitsspielräume sind für die verschiedenen Anwendungsbereiche angegeben.

5.2 Mischverhältnisfehler bei Ethanol

Das Volumenverhältnis des verwendeten Ethanols beträgt $\geq 99.97\%$ V/V. Dies entspricht einem Masseverhältnis von $\xi_e = 99.9620765\%$. Somit gilt $k = \pm 3.79235 \cdot 10^{-4}$. Die verwendete Waage besitzt einen Linearitätsfehler von ± 0.3 g pro Messung, wobei $n_w = 5$ Wassermessungen und $n_e = 1$ Ethanolmessung durchgeführt wurden. Daraus ließen sich folgende Fehler ableiten:

	$\mathbf{M_K}$	$\mathbf{M_E}$	$\mathbf{M_R}$	$\mathbf{M_V}$
$\sigma_{EthFehler}$	$3.438 \cdot 10^{-2}$ m/s	$3.113 \cdot 10^{-2}$ m/s	$1.880 \cdot 10^{-2}$ m/s	$2.416 \cdot 10^{-2}$ m/s
$\sigma_{LinFehler}$	$1.407 \cdot 10^{-2}$ m/s	$1.297 \cdot 10^{-2}$ m/s	$8.862 \cdot 10^{-3}$ m/s	$1.077 \cdot 10^{-2}$ m/s
$\sigma_{Kombiniert}$	$4.846 \cdot 10^{-2}$ m/s	$4.410 \cdot 10^{-2}$ m/s	$2.766 \cdot 10^{-2}$ m/s	$3.493 \cdot 10^{-2}$ m/s

Tabelle 7: Abschätzung der während des Projektes entstandenen Mischfehler. $\sigma_{EthFehler}$ bezeichnet die durch die Ethanolqualität verursachten Fehler, $\sigma_{LinFehler}$ bezeichnet die durch die Waage entstandenen Fehler und $\sigma_{Kombiniert}$ kombiniert beide Fehler nach dem in Gleichung 19 beschriebenen Verfahren.

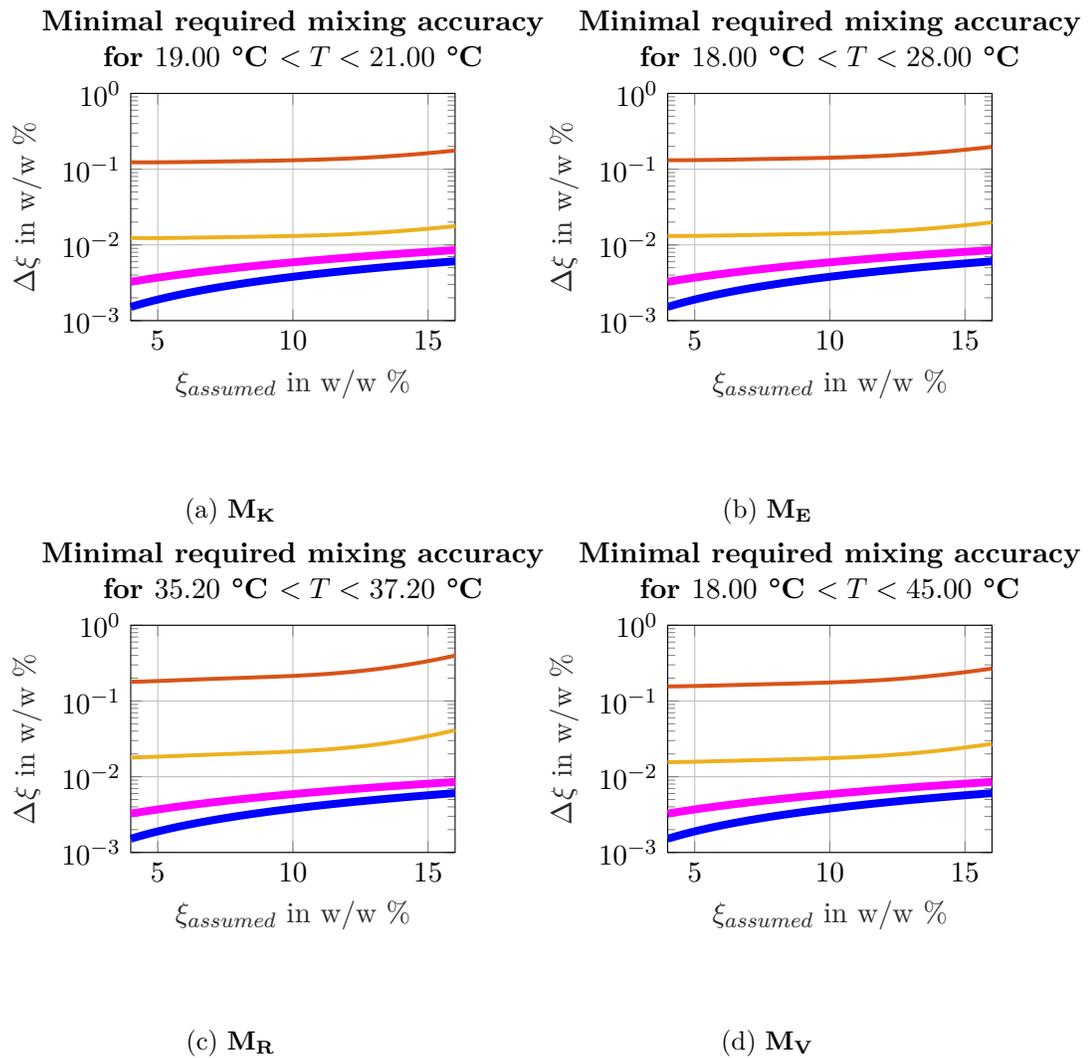


Abbildung 17: Graphen geben die Mischfehler wieder. Die orangene Linie markiert die 1 m/s-Fehlermarke. Die gelbe Linie markiert die 0.1 m/s-Fehlermarke. Die blaue Linie gibt die durch die Waage entstandenen Fehler an. Die magentafarbene Linie stellt die Fehler der Waage in Kombination mit Fehlern durch die Konzentration des Ausgangsethanols dar. Die 0.1 m/s-Marke wird bei keiner der Graphen überschritten.

5.3 Verdunstungsexperiment

m_{PS} betrug 239.7 g, m_{PSW_1} belief sich auf 591.3 g. m_{PSW_2} betrug 589.7 g. Somit gilt $m_{Wasser_1} = 351.6$ g sowie $m_{Wasser_2} = 350.0$ g.

Dies ist ein prozentualer Fehler von -0.46% .

5.4 J. Tong Verifikation

Die Messreihen wurden für beide Messungen durchgeführt. Die Auswirkungen des Filterprozesses sind unten dargestellt.

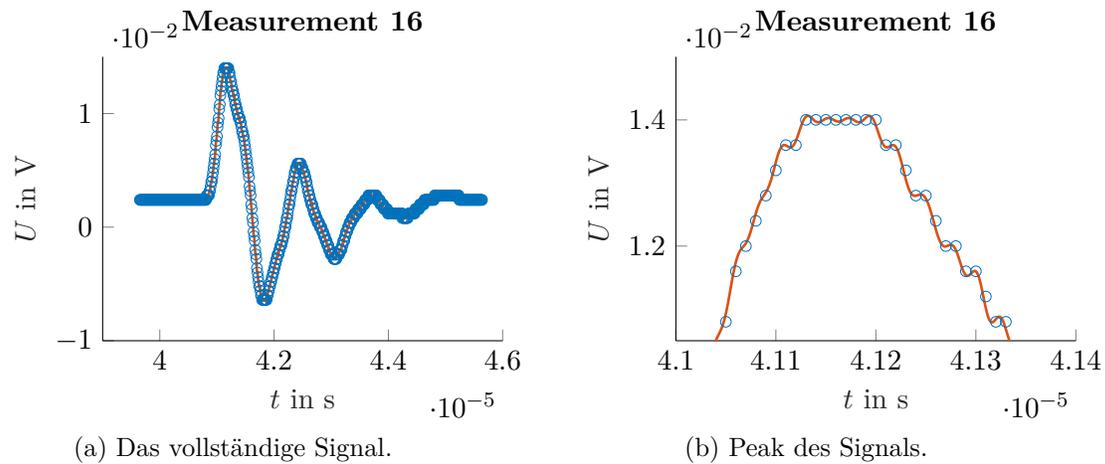
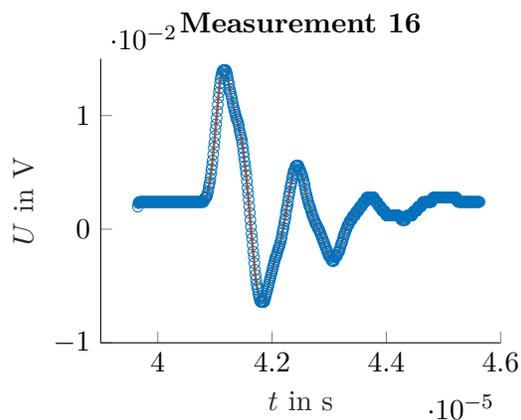
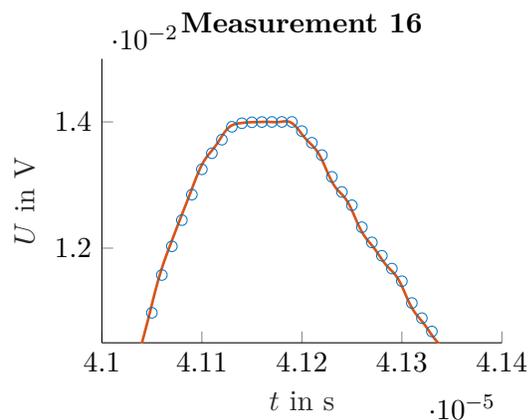


Abbildung 18: Blaue Kreise stellen die abgetasteten Spannungen dar. Die orangene Kurve entsteht durch Upsampling. Bei flachen Bereichen wird das Nyquist-Shannon-Abtasttheorem verletzt. Dies führt unter anderem zu dem wellenartigen Peak.



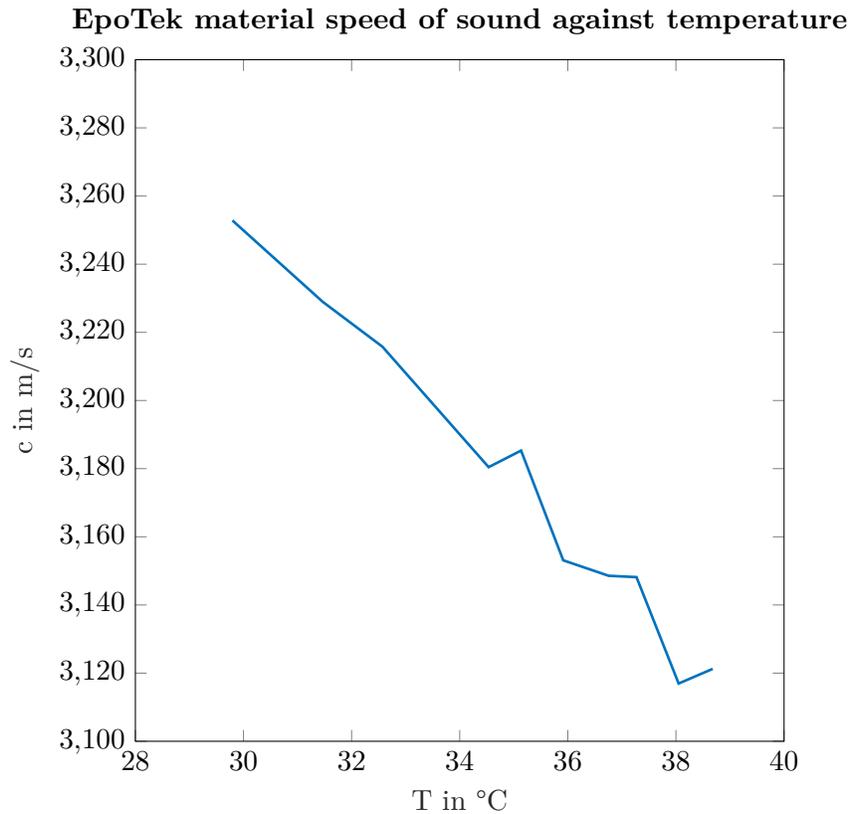
(a) Das vollständige Signal.



(b) Peak des Signals.

Abbildung 19: Farben stellen das gleiche wie oben dar, jedoch wurde auf das abgetastete Rohsignal ein Butterworth-Lowpass angewandt. Das Nyquist-Shannon-Abtasttheorem wird erfüllt, der Peak ist glatt und nicht mehr wellenartig.

Durch die so aufbereiteten Signale kann mithilfe der Daten aus der Relativmessung die Schallgeschwindigkeit des Relativmessmaterials abhängig von der Temperatur gewonnen werden.



5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Auswertung des Papers von J. Tong legt nahe, dass bei der theoretischen Verwendung des beschriebenen Wasser-Ethanol-Gemischs eine deutlich genauere Bestimmung der Schallgeschwindigkeit innerhalb des Gemischs im Vergleich zu Wasser zulässt. Die praktische Umsetzung wird durch Messfehler und Messungenauigkeiten erschwert. Benötigt eine Anwendung ein Gemisch mit einer temperaturstabilen Schallgeschwindigkeit, so sollte eine Wasser-Ethanol-Mischung in Betracht gezogen werden. Das Mischverhältnis ist hierbei abhängig von dem gewünschten Temperaturbereich, in welchem das Gemisch Anwendung finden soll.

6 Diskussion

6.1 Vergleichstabellen

In diesem Abschnitt befinden sich Tabellen, die Ethanol-Wasser mit Wasser vergleichen. Die Tabellen sind farbkodiert. Bei rot hinterlegten Zellen wurde das Gesamtfehlerbudget des USCT-III-Gerätes überschritten. Dunkelgrün bedeutet, dass sich der Fehler in der Größenordnung $\lesssim 10^{-1}$ m/s befindet. Alle Fehler liegen als Standardfehler beziehungsweise Standardabweichungen vor.

	Wasser	Ethanol-Wasser
Kosten	gering	hoch
Erstellungsaufwand	trivial	Mischung dauert $\approx 30 - 60$ min
Temperaturfehler σ_T	1.793 m/s	$4.987 \cdot 10^{-3}$ m/s
Mischverhältnisfehler σ_ξ	0 m/s	$4.846 \cdot 10^{-2}$ m/s
Genauigkeitsfehler J. Tong	0 m/s	0.25 m/s
Gesamtfehler $\Sigma\sigma$	1.793 m/s	$5.345 \cdot 10^{-2}$ m/s + 0.25 m/s

Tabelle 8: Vergleichstabelle für \mathbf{M}_K .

	Wasser	Ethanol-Wasser
Kosten	gering	hoch
Erstellungsaufwand	trivial	Mischung dauert $\approx 30 - 60$ min
Temperaturfehler σ_T	8.218 m/s	$1.308 \cdot 10^{-1}$ m/s
Mischverhältnisfehler σ_ξ	0 m/s	$4.410 \cdot 10^{-2}$ m/s
Genauigkeitsfehler J. Tong	0 m/s	0.25 m/s
Gesamtfehler $\Sigma\sigma$	8.218 m/s	$4.249 \cdot 10^{-1}$ m/s

Tabelle 9: Vergleichstabelle für \mathbf{M}_E .

	Wasser	Ethanol-Wasser
Kosten	gering	hoch
Erstellungsaufwand	trivial	Mischung dauert $\approx 30 - 60$ min
Temperaturfehler σ_T	17.464 m/s	1.071 m/s
Mischverhältnisfehler σ_ξ	0 m/s	$3.493 \cdot 10^{-2}$ m/s
Genauigkeitsfehler J. Tong	0 m/s	0.25 m/s
Gesamtfehler $\Sigma\sigma$	17.464 m/s	1.356 m/s

Tabelle 10: Vergleichstabelle für \mathbf{M}_V .

	Wasser	Ethanol-Wasser
Kosten	gering	hoch
Erstellungsaufwand	trivial	Mischung dauert $\approx 30 - 60$ min
Temperaturfehler σ_T	1.109 m/s	$6.232 \cdot 10^{-3}$ m/s
Mischverhältnisfehler σ_ξ	0 m/s	$2.766 \cdot 10^{-2}$ m/s
Genauigkeitsfehler J. Tong	0 m/s	0.25 m/s
Gesamtfehler $\Sigma\sigma$	1.109 m/s	$3.389 \cdot 10^{-2}$ m/s + 0.25 m/s

Tabelle 11: Vergleichstabelle für \mathbf{M}_R .

6.2 Optimales Masseverhältnis

Es wurde eine Methodik entwickelt, um für einen bestimmten Temperaturbereich ein optimales Mischverhältnis zu bestimmen. Dazu wurde die Temperaturabhängigkeit eingeführt und auf die durchschnittliche absolute Abweichung vom Median festgelegt. Die Metrik der durchschnittlichen absoluten Abweichung vom Median weicht von der klassisch verwendeten Metrik der Standardabweichung ab. Dies hat zum einen den Grund, dass der Wert der optimalen absoluten Abweichung gleichzeitig den durchschnittlichen und zu erwartenden Schallgeschwindigkeitsvoraussagefehler darstellt, was bei der Standardabweichung nicht der Fall ist. Voraussetzung hierfür ist, dass es sich bei der Temperaturverteilung innerhalb des Mediums um eine Gleichverteilung handelt. Ein weiterer Vorteil ist, dass Ausreißer nicht überproportional negativ bewertet werden, was für den Anwendungszweck des USCT-III-Gerätes nicht erforderlich ist. Aus Kompatibilitätsgründen wurden im Ergebnis-Teil dennoch auch die Werte der Standardabweichung gegeben. Die Temperaturabhängigkeit stellt bei einer Temperaturgleichverteilung den geringstmöglichen Fehler dar.

6.3 Mischverhältnis-Fehler

Die größte Limitation von Ethanol-Wasser-Mischungen ist die Ungewissheit über das Mischverhältnis. Um die dadurch entstandenen Fehler zu erstellen, wurden verschiedene Graphiken angefertigt. Ist das Mischverhältnis nicht hinreichend bekannt, kann dies besonders bei Anwendungsfällen mit kleineren Temperaturbereichen zu großen Fehlern führen. Im Gegensatz zum Temperaturfehler von Wasser ist dieser Fehler jedoch konstant. Es besteht also beim Mischverhältnisfehler die Möglichkeit, diesen nach einer Messung mithilfe der gemessenen Daten mit Berechnungen im Nachhinein zu entfernen. Eine Möglichkeit hierzu wären mischverhältnisbestimmende Geräte. Ein konkretes Beispiel hierfür wäre ein Aräometer. Problematisch hierbei ist, dass diese nur bei in bestimmten Temperaturbereichen funktionieren. Der Preis eines Aräometers beläuft sich auf 75€-100€ für eine Genauigkeit

von 0.1 %. Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion des Mischverhältnisfehlers wäre eine interaktive Binärsuche über eine Menge an potentiellen Mischverhältnissen in Kombination mit einer Visualisierung der dadurch entstandenen Bildfehler. Damit ließen sich unter Umständen auch die ± 0.25 Genauigkeit aus dem Paper von J. Tong eliminieren. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf.

6.4 J. Tong Verifikation

Der Filterprozess macht die Signale nutzbar. Der Butterworth-Filter ist deshalb erster Ordnung, um höhere Gruppenlaufzeiten und damit Verschiebungen zu vermeiden. Da der Filterprozess erst sehr spät entwickelt wurde und aus zeitlichen Gründen keine Fehlerabschätzung für die Relativmaterialschallgeschwindigkeiten durchgeführt wurde, ist die Auswertung der Ethanol-Wasser-Schallgeschwindigkeitsmessreihe abgebrochen worden. Schallgeschwindigkeitsmessungen hätten deutlich einfacher und genauer mit den in J. Tongs Paper beschriebenen Mitteln durchgeführt werden können. Weiterhin wird in der Master Thesis von J. Koppenhöfer ebenfalls eine Messumgebung beschrieben, welche genauere Schallgeschwindigkeitsmessungen durchführen kann.

Die Experimente, welche mit einem Oszilloskop durchgeführt wurden, waren zeitlich sehr ineffizient. Gründe dafür waren die nicht vorhersehbare Verfügbarkeit eines Oszilloskops, da mehrere andere Personen am Institut ebenfalls Zugriff darauf hatten. Daraus resultierte ebenfalls die Herausforderung, das Gerät für das Projekt passend einzustellen. Im Verlauf der Messreihe mussten daher verschieden Oszilloskope verschiedener Hersteller benutzt werden, welche unterschiedlich einzustellen waren. Schwächen des Oszilloskops waren außerdem eine geringe Genauigkeit der Darstellung selbst auf der größten Auflösung. Dadurch entstandene Fehler konnten durch das Filtern verringert werden.

6.5 Verdunstungsexperiment

Es wurde ein Experiment durchgeführt, um den Abfluss von Masse durch Verdunstung zu quantifizieren. Dabei wurde eine Styroporabdeckung zur Verringerung der Oberfläche verwendet. Eine Kontrollmessung ohne diese Abdeckung fand nicht statt. Der auf den Styropor wirkende Auftrieb wurde ebenfalls nicht berücksichtigt. Weiterhin handelte es sich bei dem verdunsteten Medium um destilliertes Wasser. Dies sorgt für eine geringe Aussagekraft des Experimentes. Eine Aussage über den Einfluss der Verdunstung auf Ethanol-Wasser-Mischungen kann daher nicht getroffen werden. Es besteht diesbezüglich weiterer Forschungsbedarf.

7 Danksagung

Wir möchten uns in erster Linie bei Michael Zapf bedanken, da er unsere Arbeit betreut und geduldig unterstützt hat. Ohne ihn gäbe es diese Forschungsarbeit nicht. Weiterhin wollen wir uns auch beim Rest des Institutes für Prozessdatenverarbeitung und Elektrotechnik bedanken. Weiterhin gilt unser Dank den Hector-Kursleitenden Thomas Knecht, Dietmar Gruber, Anke Richert, Paul Bischof, Thomas Herrman sowie Norbert Krieg, die uns während der sechs ganzen Jahre Hector Seminar begleitet haben. Zuletzt sprechen wir unseren Dank gegenüber Josephine und Dr. Hans Werner Hector aus, die mit ihrer Stiftung das Hector-Seminar finanzieren.

8 Literatur

- [1] Chinmay R Baliga. „Heat and Mass Transfer in Adsorption Columns“. In: (2023).
- [2] J.A. Dean u. a. *Handbook of Chemistry: A Reference Volume for All Requiring Ready Access to Chemical and Physical Data Used in Laboratory Work and Manufacturing*. Handbook of Chemistry: A Reference Volume for All Requiring Ready Access to Chemical and Physical Data Used in Laboratory Work and Manufacturing Bd. 10. McGraw-Hill, 1967. URL: <https://books.google.de/books?id=4Y1qAAAAMAAJ>.
- [3] Adele Diamond u. a. „Correction: One Size Does Not Fit All: Assuming the Same Normal Body Temperature for Everyone is Not Justified“. In: *PLOS ONE* 16 (Okt. 2021), e0259428. DOI: 10.1371/journal.pone.0259428.
- [4] A. Giacomini. „Ultrasonic Velocity in Ethanol-Water Mixtures“. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 19.4 (Juli 1947), S. 701–702. ISSN: 0001-4966. DOI: 10.1121/1.1916541. eprint: https://pubs.aip.org/asa/jasa/article-pdf/19/4/701/18727150/701_1_online.pdf. URL: <https://doi.org/10.1121/1.1916541>.
- [5] J Koppenhöfer. „Measurement Environment for Acoustic Material Properties for Ultrasound Computed Tomography“. Karlsruhe Institute of Technology, Okt. 2011.
- [6] Kevin Martin und David Spinks. „Measurement of the speed of sound in ethanol/water mixtures“. In: *Ultrasound in Medicine & Biology* 27.2 (2001), S. 289–291. ISSN: 0301-5629. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0301-5629\(00\)00331-8](https://doi.org/10.1016/S0301-5629(00)00331-8). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301562900003318>.
- [7] Erich C. Meister. „Measurement of the Temperature and Concentration Dependent Sound Velocity in Ethanol-Water Liquid Mixtures“. 2015. URL: <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=87312b79da693a4bcc1143834a9f1dd4ded85fbe>.
- [8] J Tong u. a. „Speed of sound and density of ethanol-water mixture across the temperature range 10 to 50 degrees Celsius“. In: *Journal of Physics: Conference Series* 279.1 (Feb. 2011), S. 012023. DOI: 10.1088/1742-6596/279/1/012023. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/279/1/012023>.
- [9] Michael Zapf u. a. „Improved temperature measurement and modeling for 3D USCT II“. Englisch. In: *Proceedings of the International Workshop on Medical Ultrasound Tomography: 1.- 3. Nov. 2017, Speyer, Germany. Hrsg.: T. Hopp*. 1st International Workshop on Medical Ultrasound Tomography. MUST 2017 (Speyer, Deutschland, 1.–3. Nov. 2017). 54.02.02; LK 01. KIT Scientific Publishing, 2018, S. 339–348. ISBN: 978-3-7315-0689-8. DOI: 10.5445/IR/1000079796.

Appendix

A Vertikaler Fehler

Der vertikale Fehler stellt eine während diesem Projekt entwickelte statistische Methode dar, um Fehler durch das Rauschen und der quantisierten Spannung zu quantifizieren. Durch die Verwendung von Filtern wurde diese Methode obsolet. Nichtsdestotrotz könnte dieses Konzept für andere Forschende von Wert sein, weswegen es im folgenden gelistet wird.

A.0.1 Fehler durch quantisierte Spannung

Die von dem Oszilloskop gemessene Spannung U_M kann nur bis auf 0.0004 V aufgelöst werden. Daraus folgt, dass sich die tatsächliche Spannung U_R innerhalb von ± 0.0004 V der gemessenen Spannung U_M befinden muss. Es wird angenommen, dass der tatsächliche Wert der Spannung U_M zu einem Zeitpunkt t mit einer stetigen Gleichverteilung innerhalb dieses Intervalles liegt. Allgemein gilt für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der stetigen Gleichverteilung:

$$p(x) = \begin{cases} \frac{1}{b-a} & a \leq x \leq b \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (29)$$

Mit diesem Wissen lässt sich eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für die tatsächliche Spannung U_R zum Zeitpunkt t für eine Ungewissheit der Werte von f aufstellen. Sei $U_{min} = U_M(t) - f$ und $U_{max} = U_M(t) + f$:

$$P(U_R, t) = \begin{cases} \frac{1}{2 \cdot f} & x \in [U_{min}; U_{max}] \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (30)$$

Weiterhin gilt für die kumulierte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion einer stetigen Gleichverteilung:

$$c(x) = \begin{cases} 0 & x \leq a \\ \frac{x-a}{b-a} & a < x < b \\ 1 & x \geq b \end{cases} \quad (31)$$

Die für diese Fehleranalyse relevante Funktion sieht somit folgendermaßen aus:

$$C(U_R, t) = \begin{cases} 0 & x \leq U_{min} \\ \frac{U_R - f}{2 \cdot f} & U_{min} < U_R < U_{max} \\ 1 & U_R \geq U_{max} \end{cases} \quad (32)$$

Diese Funktion bestimmt für einen Zeitpunkt t die Wahrscheinlichkeit, dass das Signal eine tatsächliche Spannung von $\leq U_R$ hat.

Ein Datenpunkt des Signales stellt genau dann einen Peak dar, wenn alle anderen Datenpunkte eine niedrigere Spannung als die angenommene Spannung des betrachteten Datenpunktes haben. Mit dieser Definition lässt sich eine Wahrscheinlichkeitsfunktion aufstellen, die für stetige U_R zum diskreten Zeitpunkt t die Wahrscheinlichkeit abbildet, dass es sich bei dem Datenpunkt des Signales um ein Peak handelt. Dazu muss man die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes U_R zum Zeitpunkt t mit den kumulierten Wahrscheinlichkeiten aller anderen Datenpunkte kleiner als U_R multiplizieren. Damit erhält man folgende Formel:

$$P_{peakU}(U_R, t) = P(U_R, t) \cdot \prod_{i=-\infty | i \neq t}^{+\infty} C(U_R, i) \quad (33)$$

Die Gesamtwahrscheinlichkeit, dass ein Peak sich beim Datenpunkt zum Zeitpunkt t befindet, ist die stetige Summe dieser Wahrscheinlichkeiten über alle möglichen Werte von U_R :

$$P_{peak}(t) = \int_{U_{min}}^{U_{max}} P_{peakU}(U_R, t) dU_R \quad (34)$$

Die durch die Summe erhaltene Wahrscheinlichkeitsverteilung ist diskret in der Zeitdomäne.

Mit der Standardabweichung σ dieser Verteilung lässt sich der Fehler durch die quantisierte Erfassung von U_M bestimmen.

B Code

Während der Forschungsarbeit wurde hauptsächlich mit Octave gearbeitet. Das Programm zum Unterstützen des Mischprozesses wurde in Python geschrieben. Da der vollständige Code als Listing 29 Seiten in Anspruch nehmen würde, sind unten lediglich die Funktionen zum Berechnen von Schallgeschwindigkeiten sowie der Python-Script zum Mischen abgedruckt. Weiterer Code lässt sich hier finden: <https://github.com/Budschie/USCTTemperaturkalibrierung>.

B.1 calculate_functions.m – J. Tong Fit Implementierung

```
1 global DI_INDEX KI_INDEX LI_INDEX speed_of_sound_matrix;
2
3 DI_INDEX = 2;
4 KI_INDEX = 3;
5 LI_INDEX = 4;
6
7 speed_of_sound_matrix = dlmread("UltrasonicSpeedList.csv", ",");
8
9 function speed_of_sound = calculate_speed_of_sound_old(temperature,
    ethanol_weight_percentage)
10 global DI_INDEX KI_INDEX LI_INDEX speed_of_sound_matrix;
11 e_power_k_i = ethanol_weight_percentage .^ speed_of_sound_matrix(:,KI_INDEX);
12 t_power_l_i = temperature .^ speed_of_sound_matrix(:,LI_INDEX);
13
14 catted = cat(2, e_power_k_i, t_power_l_i, speed_of_sound_matrix(:,DI_INDEX));
15
16 speed_of_sound_elements = prod(catted, 2);
17 speed_of_sound = sum(speed_of_sound_elements);
18 end
19
20 function [time, voltage] = load_csv_file(path)
21 read_file = csvread(path);
22
23 start_time = read_file(2,3);
24 increment_time = read_file(2,4);
25
26 time = start_time + increment_time * read_file(3:2:end, 1);
27 voltage = read_file(3:2:end, 2);
28 endfunction
29
30 % Must be evenly sampled
31 function [interpft_time, interpft_voltage] = perform_interpft(time, voltage, n)
32 interpft_voltage = interpft(voltage, length(voltage) * n);
33 interpft_time = (0:(length(voltage) * n -1)) / (length(voltage) * n - 1) * (
    time(end) - time(1)) + time(1);
```

```

34 endfunction
35
36 % What if dimensions are different? Dimension of wp will be chosen
37 function speed_of_sound = calculate_speed_of_sound(temperatures, wps)
38     global DI_INDEX KI_INDEX LI_INDEX speed_of_sound_matrix;
39
40     size_temps = size(temperatures);
41     size_wps = size(wps);
42
43     if size_temps != size_wps && size_temps != size(wps')
44         error("Sizes of temp and wp must be the same");
45     endif
46
47     flattened_temps = vec(temperatures)';
48     flattened_wps = vec(wps)';
49
50     resulting = zeros(1, length(flattened_temps));
51
52     for i=1:size(speed_of_sound_matrix)(1)
53         wp_exp = flattened_wps .^ speed_of_sound_matrix(i, KI_INDEX);
54         t_exp = flattened_temps .^ speed_of_sound_matrix(i, LI_INDEX);
55         d_factor = speed_of_sound_matrix(i, DI_INDEX);
56         resulting += wp_exp .* t_exp .* d_factor;
57     endfor
58
59     % wp_exp = flattened_wps .^ speed_of_sound_matrix(:, KI_INDEX);
60     % t_exp = flattened_temps .^ speed_of_sound_matrix(:, LI_INDEX);
61     % d_factor = speed_of_sound_matrix(:, DI_INDEX);
62
63     % resulting = wp_exp .* t_exp .* d_factor;
64
65     % speed_of_sound = reshape(sum(resulting, 1), size_wps);
66     speed_of_sound = reshape(resulting, size_wps);
67 endfunction
68
69 function perform_test()
70     a = [rand() * 10 + 10, rand() * 10 + 10; rand() * 10 + 10, rand() * 10 + 10];
71     b = [rand() * 10 + 10, rand() * 10 + 10; rand() * 10 + 10, rand() * 10 + 10];
72
73     resulting_new = calculate_speed_of_sound(a, b);
74
75     for i = 1:2
76         for j = 1:2
77             if resulting_new(i,j) != calculate_speed_of_sound_old(a(i,j), b(i,j))
78                 error("Test failed");
79             endif
80         endfor
81     endfor
82
83     printf("Test successful\n");

```

```

84 endfunction
85
86 % calculate_speed_of_sound([10, 20; 10, 20], [10, 20; 10, 20])
87
88 function [resulting_weight_percentage, epsilon_sos] =
    calculate_weight_percentage(target_temperature, target_speed_of_sound)
89 % Speed of sound strictly monotonically increasing in +weight percentage
    direction
90 % 0 <= wp <= 25
91 current_lower_wp = 0;
92 current_higher_wp = 25;
93 max_iter = 1000;
94
95 current_wp = 0;
96 current_speed_of_sound = 0;
97
98 resulting_weight_percentage = 0;
99 for i = 1:max_iter
100     current_wp = mean([current_lower_wp, current_higher_wp]);
101     current_speed_of_sound = calculate_speed_of_sound(target_temperature,
        current_wp);
102
103     % printf("Attempt %d w/ current sos of %d with wp of %d", i,
        current_speed_of_sound, current_wp);
104     % Found value smaller than expected => discard anything below current_wp
105     if current_speed_of_sound < target_speed_of_sound
106         current_lower_wp = current_wp;
107     endif
108
109     if current_speed_of_sound > target_speed_of_sound
110         current_higher_wp = current_wp;
111     endif
112 endfor
113
114 resulting_weight_percentage = current_wp;
115 epsilon_sos = abs(target_speed_of_sound - current_speed_of_sound);
116 endfunction
117
118
119 function speed_of_sounds = calculate_bulk_speed_of_sound(temperatures,
    weight_percentages)
120 speed_of_sounds = calculate_speed_of_sound(temperatures, weight_percentages);
121 end
122
123 function [weight_percentages, epsilon_sos] = calculate_bulk_weight_percentage(
    temperatures, speed_of_sounds)
124 weight_percentages = zeros(length(temperatures), 1);
125 epsilon_sos = zeros(length(temperatures), 1);
126
127 for i = 1:length(temperatures)

```

```

128     [weight_percentages(i), epsilon_sos(i)] = calculate_weight_percentage(
        temperatures(i), speed_of_sounds(i));
129     endfor
130 end
131
132 function speed_of_sound = calculate_speed_of_sound_relative(t_empty, t_full, b,
        v_k)
133     speed_of_sound = b ./ (t_empty - t_full + b ./ v_k);
134 endfunction
135
136 function speed_of_sound = calculate_reverse_speed_of_sound_relative(t_empty,
        t_full, b, v_k)
137     speed_of_sound = b ./ (t_full - t_empty + b ./ v_k);
138 endfunction

```

Die Funktion `calculate_speed_of_sound` kann für eine beliebige Liste an Temperaturen und zugehörigen Mischverhältnissen für den Temperaturbereich $10\text{ °C} \leq T \leq 50\text{ °C}$ und den respektiven Mischverhältnisbereich $0\% \leq \xi \leq 40\%$ die Schallgeschwindigkeit berechnen.

Die Datei `UltrasonicSpeedList.csv` beinhaltet die Fit-Daten von J. Tong. An welchen Stellen sich diese innerhalb der CSV-Datei befinden, wird in `DI_INDEX`, `KI_INDEX` und `LI_INDEX` festgelegt.

B.2 `weight_percentage_to_weight.py` – Python-Script für den Mischprozess

```

1 import math
2 import csv
3
4 def lerp(a, b, t):
5     return (1 - t) * a + t * b
6
7 # From the wikipedia data page of ethanol
8 def ethanol_density_func(temperature):
9     return -8.461834e-4 * temperature + 0.8063372
10
11 # From https://holzmann-cfd.com/community/blog-and-tools/cae-blog/
    thermophysical-properties-water
12 def water_density_func(temperature):
13     temperature_kelvin = temperature + 273.15
14     return -0.00365471 * temperature_kelvin ** 2 + 1.93017 * temperature_kelvin
        + 746.025
15
16 def handle_mixing_input(name, recommended):
17     while True:
18         try:
19             return float(input(f>Please weigh {recommended} g of {name} and

```

```

    enter real weighed amount: ")
20     except:
21         print("Input a real number please")
22
23 def write_table_for_results(path, results):
24     print(results)
25     print(results[0])
26     with open(path, newline='', mode='w') as csv_file:
27         writer = csv.writer(csv_file, delimiter=' ')
28         writer.writerow(['n', 'kg weighed'])
29
30         for i in range(len(results[0])):
31             writer.writerow([str(i), str(results[0][i])])
32
33         writer.writerow(['', ''])
34         writer.writerow(['Excess amount: ', str(results[1])])
35
36 def mix_helper(number, name, max_weight):
37     steps = []
38     while number > 0:
39         amount = handle_mixing_input(name, min(max_weight, number * 1000)) /
40         1000
41         number -= amount
42         steps.append(amount)
43
44     print(f"{abs(number) * 1000} g too much of {name}.")
45     print(" --- ")
46
47     return [steps, abs(number)]
48
49 # Everything in SI
50 ethanol_temperature = 20.66
51 water_temperature = 20.79
52 # volume = 0.9e-3
53 volume = 0.002197
54 ethanol_density = ethanol_density_func(ethanol_temperature) * 1000
55 water_density = water_density_func(water_temperature)
56 weight_percentage = 0.126
57 # This is the maximum weight of the scale in g
58 max_weight = 5000
59
60 weight_water = 1.0 / ((weight_percentage) / (volume * ethanol_density * (1 -
61     weight_percentage)) + 1.0 / (water_density * volume))
62 weight_ethanol = (weight_percentage * weight_water) / (1 - weight_percentage)
63 # Result checks out
64 print(f"Weight of water: {weight_water} kg")
65 print(f"Weight of ethanol: {weight_ethanol} kg")
66

```

```

67 result_water = mix_helper(weight_water, "water", max_weight)
68 actual_weight_water = weight_water + result_water[1]
69 actual_weight_ethanol = (weight_percentage * actual_weight_water) / (1 -
    weight_percentage)
70 result_ethanol = mix_helper(actual_weight_ethanol, "ethanol", max_weight)
71 actual_weight_ethanol += result_ethanol[1]
72
73 print(result_water)
74
75 actual_weight_percentage = actual_weight_ethanol / (actual_weight_ethanol +
    actual_weight_water)
76
77 # Outputting things
78 experiment_parameters_path = 'experiment_params.csv'
79 water_weighing_data_path = 'water_weighing_data.csv'
80 ethanol_weighing_data_path = 'ethanol_weighing_data.csv'
81
82 write_table_for_results(water_weighing_data_path, result_water)
83 write_table_for_results(ethanol_weighing_data_path, result_ethanol)
84
85 with open(experiment_parameters_path, newline='', mode='w', encoding="utf-8")
    as csv_file:
86     writer = csv.writer(csv_file, delimiter=' ')
87     writer.writerow(['T_e', str(ethanol_temperature)])
88     writer.writerow(['T_w', str(water_temperature)])
89     writer.writerow(['V', str(volume)])
90     writer.writerow(['rho_e', str(ethanol_density)])
91     writer.writerow(['rho_w', str(water_density)])
92     writer.writerow(['xi_theory', str(weight_percentage)])
93     writer.writerow(['m_e_theory', str(weight_ethanol)])
94     writer.writerow(['m_w_theory', str(weight_water)])
95     writer.writerow(['xi_reality', str(actual_weight_percentage)])
96     writer.writerow(['m_e_reality', str(actual_weight_ethanol)])
97     writer.writerow(['m_w_reality', str(actual_weight_water)])
98     writer.writerow(['m_scale_max', str(max_weight / 1000)])
99
100 input("Program ended")

```

Um den Skript für eine Messung vorzubereiten, müssen vorher einige Variablen gesetzt werden. `ethanol_temperature` kontrolliert die Ethanol-Temperatur, `water_temperature` die Temperatur von Wasser. Beide Werte haben die Einheit °C. `volume` gibt das zu mischende Zielvolumen in m^3 an. `weight_percentage` beschreibt das Zielmasseverhältnis ξ in w/w%. `max_weight` definiert das maximal zulässige Gewicht der verwendeten Waage.

C Herleitung der Ausgangsethanol-Fehlerformel

Beweis. $\xi_{echt} - \xi = \xi \cdot \frac{k}{\xi_e}$

ξ sei das zu erreichende Masseverhältnis, ξ_{echt} das mit dem Fehler k einberechnete Masseverhältnis, m_e und m_w die dafür benötigten Mengen an reinem Ethanol und Wasser. ξ_e sei das angenommene Masseverhältnis des Ausgangsethans, $\xi_e + k$ das reale Masseverhältnis.

Es gelte:

$$\xi = \frac{m_e}{m_e + m_w} \quad (35)$$

$$m_e = m_r \cdot \xi_e \quad (36)$$

$$m_w = m_r \cdot (1 - \xi_e) \quad (37)$$

$$\Rightarrow \xi = \frac{m_r \cdot \xi_e}{m_r \cdot (1 - \xi_e) + m_r \cdot \xi_e + m_{wr}} \quad (38)$$

Gleichung 38 lässt sich zu folgendem Ausdruck umformen:

$$\xi = \frac{m_r \cdot \xi_e}{m_r \cdot (1 - \xi_e) + m_r \cdot \xi_e + m_{wr}} \quad (39)$$

$$\xi = \frac{1}{\frac{m_r \cdot (1 - \xi_e)}{m_r \cdot \xi_e} + \frac{m_{wr}}{m_r \cdot \xi_e} + 1} \quad (40)$$

$$\xi = \frac{1}{\frac{m_r \cdot (1 - \xi_e) + m_{wr}}{m_r \cdot \xi_e} + 1} \quad (41)$$

$$\xi = \frac{1}{\frac{m_r - \xi_e \cdot m_r + m_{wr}}{m_r \cdot \xi_e} + 1} \quad (42)$$

$$\xi = \frac{1}{\frac{m_r + m_{wr}}{m_r \cdot \xi_e} + 1 - 1} \quad (43)$$

$$\xi = \frac{\xi_e \cdot m_r}{m_{wr} + m_r} \quad (44)$$

Es wird angenommen, dass m_r und m_{wr} fest sind. Weiterhin wird das Bezugssystem der Massen so gewählt, dass der Nenner aus Gleichung 44 den Wert 1 erhält. Daraus folgt:

$$\xi = \frac{\xi_e \cdot \frac{\xi}{\xi_e}}{m_r + m_{wr}} \quad (45)$$

$$\xi = \xi_e \cdot \frac{\xi}{\xi_e} \quad (46)$$

Die einzelnen Summenglieder der oberen Formel ließen sich um den gleichen Faktor skalieren, ohne die Aussage der Gleichung zu verletzen. Daraus folgt, dass mit der oberen Formel abgeleitete Ergebnisse allgemeingültig sind.

Im Folgenden wird ξ auf der linken Seite mit ξ_{echt} und das einzeln dastehende ξ_e mit $(\xi_e + k)$ substituiert. Der Bruch $\frac{\xi}{\xi_e}$ bleibt konstant, da m_r konstant ist.

$$\xi_{echt} = \frac{(\xi_e + k) \cdot \frac{\xi}{\xi_e}}{m_r + m_{wr}} \quad (47)$$

Nun wird die Differenz zwischen dem angenommenen Masseverhältnis ξ und dem echten Masseverhältnis ξ_{echt} gebildet. Durch Umstellungen erhält man die gesuchte Formel.

$$\xi_{echt} - \xi = (\xi_e + k) \cdot \frac{\xi}{\xi_e} - \xi \quad (48)$$

$$\xi_{echt} - \xi = \xi_e \cdot \frac{\xi}{\xi_e} + k \frac{\xi}{\xi_e} - \xi \quad (49)$$

$$\xi_{echt} - \xi = \xi + k \frac{\xi}{\xi_e} - \xi \quad (50)$$

$$\xi_{echt} - \xi = \xi \frac{k}{\xi_e} \quad (51)$$

$$(52)$$

□

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichern wir, dass diese Arbeit unter Beratung durch Michael Zapf sowie Dietmar Gruber selbständig verfasst wurde und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden.

Julian Koop
Stutensee, der 18. September 2024

Julian Merz
Untergrombach, der 18. September 2024

Maximilian Schmitt
Bad Schönborn, der 18. September 2024